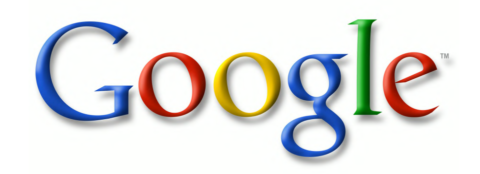


IAQUET

GRUNDZÜGE

DER

MODERNEN CHEMI

NACH DER ZWEITEN AUFLAGE

VON

A. NAQUET'S PRINCIPES DE CHIMIE

DEUTSCH BEARBEITET UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. EUGEN SELL

PRIVATDOCENTEN DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

MIT VIELEN IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

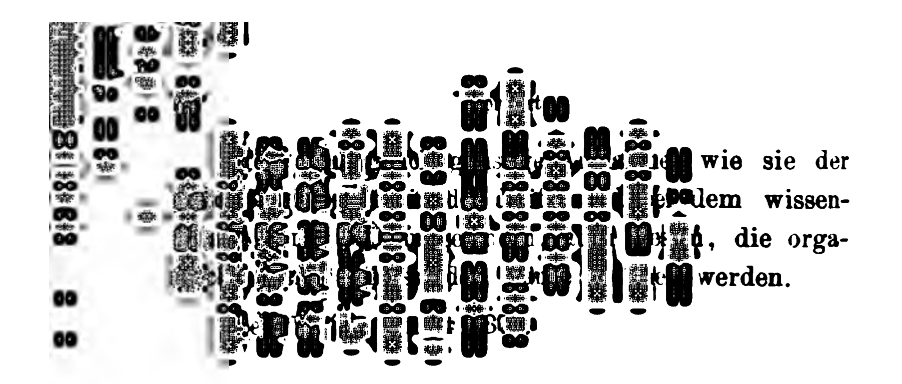
BERLIN, 1870.

VERLAG VON AUGUST HIRSCHWALD.

68. UNTER DEN LINDEN.

Vorwort.

Nur wenige Worte habe ich noch dem vorliegenden zweiten Bande der Grundzüge der modernen Chemie vorauszuschicken. Wie ich bei Uebertragung des ersten Bandes von Naquet's „Principes de chimie fondée sur les théories modernes“ das Werk den deutschen Verhältnissen anzupassen bestrebt war, glaubte ich den vorliegenden zweiten Band, die organische Chemie, durch vielfache Ergänzungen und Zusätze bereichern zu müssen, und schliesst derselbe sich auch nur zum Theil dem zweiten Bande des Naquet'schen Werkes an. Im Text sowie in einem besonderen Anhange sind die wichtigsten der neuen, im Gebiete der chemischen Wissenschaft inzwischen gemachten Entdeckungen abgehandelt; man wird, so hoffe ich, in dem nun vollendeten Werke manches Neue, in die anderen Lehrbücher der Chemie noch nicht aufgenommene, finden.



... wie sie der
... dem wissen-
..., die orga-
... werden.

Sell.

Grundzüge der Chemie.

Dritter Theil:

Organische Chemie.

In der Zeit, als die Chemie in ihrer ersten Entwickelungsperiode sich hauptsächlich mit der unorganischen Natur beschäftigte, gelang es ihr ohne Schwierigkeit, die Mehrzahl der mineralischen Verbindungen zu zerstören und nachher wieder zurückzubilden; bei den aus organisirten Substanzen dargestellten Körpern war eine solche Rückbildung nicht mehr möglich; zwar liessen sich auch hier scharf begränzte Verbindungen erkennen, doch gelang es nicht, dieselben durch Synthese direkt aus den sie bildenden Elementen darzustellen. Das Misslingen hierauf zielender Versuche veranlasste zu der Ansicht, das Leben sei ein zu ihrer Bildung nothwendiger Factor, und man betrachtete solche Verbindungen als durchaus von den mineralischen Verbindungen verschieden. Aus dieser Ansicht erklärt sich der von Berzelius noch im Jahre 1849 gethane Ausspruch: dass die Elemente in der lebenden Natur ganz anderen Gesetzen zu gehorchen schienen, als in der unorganischen.

Einer derartigen Betrachtungsweise entsprang die Unterscheidung von Mineralchemie und organischer Chemie.

Die in der Wissenschaft gemachten Fortschritte brachten die Forscher indessen bald zur Erkenntniss, dass die in der organischen Chemie stattfindenden Umsetzungen genau mit den in der Mineralchemie vor sich gehenden identisch seien. Es gelang, indem man

durch Oxydation, Reduction, Substitution u. dgl. neue Elemente in die organischen Verbindungen einführte, Körper darzustellen, deren Vorhandensein in keinem organisirten Wesen nachgewiesen werden konnte. Es gelang sogar Wöhler im Jahre 1829, den Harnstoff, einen der wichtigsten unmittelbaren Bestandtheile des Harns, direkt aus Cyanaten und Ammoniumsalzen künstlich darzustellen, welche letzteren Verbindungen ebenfalls direkt aus ihren Elementen erhalten werden können.

Durch das Gelingen dieses Versuches waren die Schranken zwischen organischer Chemie und Mineralchemie gefallen; man war zu der Hoffnung berechtigt, dass man über kurz oder lang mit Erfolg versuchen könne, alle organischen Verbindungen auf dem Wege der Synthese darzustellen.

Wenn diese Hoffnung auch noch nicht vollständig in Erfüllung gegangen ist, so haben die Arbeiten von Männern wie Liebig, Wöhler, Hofmann, Kekulé, Bunsen, Gerhardt, Laurent, Kolbe, Wurtz, Berthelot, Frankland, Cannizzaro, Williamson und Andere dieselbe ihrer Erfüllung um einen grossen Schritt näher gebracht, so dass es heutzutage nicht mehr passend erscheinen möchte, von zwei getrennten chemischen Wissenschaften zu sprechen; es giebt nur eine Wissenschaft, die die organische Chemie als einen ihrer Theile in sich begreift.

Die organische Chemie macht sich das Studium der Verbindungen des Kohlenstoffs zur Aufgabe. Consequenter Weise hätten wir diesen Theil der Chemie im Zusammenhang mit dem Kohlenstoff betrachten müssen, ähnlich wie wir auch die Betrachtung der Verbindungen der übrigen Elemente unmittelbar an das Studium dieser letzteren angeschlossen haben. Dieses ist nicht geschehen und zwar aus folgenden Gründen:

Die Zahl der Kohlenstoffverbindungen ist an und für sich schon so gross, dass ein eingehenderes Studium derselben wenigstens ebensoviel Raum einnimmt, als die Betrachtung der übrigen Elemente und ihrer Verbindungen zusammengenommen. Ferner sind die Kohlenstoffverbindungen nicht selten in hohem Grade complicirt, die darin auftretenden Radicale spielen bald die Rolle von Metallen, bald die von Metalloiden, und daher wird das Verständniss der Kohlenstoffverbindungen durch die Kenntniss der übrigen Elemente und ihrer Verbindungen bedingt.

Wollte man daher in einem Werke die Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen mit der Betrachtung der übrigen Verbindungen zu-

sammenschmelzen, so würde ein solches Buch zwar für den in der Wissenschaft bereits Vorgerückten brauchbar, nicht aber von allgemeinem Nutzen sein.

Aus den eben erwähnten Gründen ist in vorliegendem Werke die Eintheilung der Chemie in unorganische und organische beibehalten, indem wir uns darauf beschränken anzudeuten, dass diese Eintheilung eine künstliche ist.

Ehe wir zu weiteren Einzelheiten übergehen, wollen wir noch auf einen Unterschied aufmerksam machen, der für das Verständniss von grosser Wichtigkeit ist, nämlich auf den Unterschied zwischen organischen und organisirten Körpern. Die organischen Körper sind, gleichgültig woher sie stammen, Körper, die mit allen Eigenschaften ausgesprochener Verbindungen begabt sind. Fest, sind sie in grösster Mehrzahl krystallinisch, im flüssigen Zustande haben sie einen constanten Siedepunkt, kurz sie unterscheiden sich in keiner Weise von den Mineralverbindungen. Die organisirten Körper dagegen bestehen stets aus einem Complex einer grossen Zahl von Verbindungen. Sie besitzen keine krystallinische, sondern eine faserige oder zellenartige Struktur. Sie lassen sich nicht aus dem einen in den andern Aggregatzustand überführen, da sie zerfallen, auch sind sie alle mit Leben begabt, oder wenigstens früher damit begabt gewesen. Es sind Organe oder Theile von Organen, deren Synthese dem Chemiker nie gelingen wird, seien die ihm zur Verfügung stehenden Mittel auch noch so vollkommen.

Das Studium der organisirten Verbindungen gehört nicht in das Bereich der Chemie, sondern in das der Biologie. Nähert sich die Biologie in dieser Hinsicht der Chemie, so geschieht dieses, um von letzterer aufklärende Anhaltspunkte zu erhalten, in ähnlicher Weise, wie die Chemie der Physik, die Physik der Mathematik Fragen stellt, ohne damit ihre Stellung als scharf getrennte Wissenschaft aufzugeben.

Finden wir nun auch in manchen Lehrbüchern der Chemie das Blut, die Muskeln u. dgl. eingehender behandelt, so geschieht dieses, weil aus praktischen Gründen ein scharf getrennter Unterschied zwischen Chemie und Biologie nicht eingehalten worden ist.

Organische Analyse.

Die organische Analyse stellt sich zwei Aufgaben; die eine besteht darin, ein gegebenes Gemenge organischer Verbindungen in seine einzelnen näheren Bestandtheile zu zerlegen, ohne diese zu verändern, kurz in der Trennung verschiedener gleichzeitig vorhandener Verbindungen; die andere bezweckt, in einem bestimmten, im Zustande der Reinheit befindlichen Körper die zu diesem Körper zusammengetretenen Elemente zunächst qualitativ zu erkennen und dann quantitativ zu bestimmen; letzteres geschieht auf dem Wege der Elementar-Analyse.

Trennungsmethoden. Das zu trennende Gemenge kann aus festen und nicht flüchtigen oder aus flüssigen flüchtigen oder nicht flüchtigen oder aber aus festen flüchtigen und gasförmigen Verbindungen bestehen.

Sind die festen und gasförmigen Körper in den Flüssigkeiten unlöslich, so scheidet man sie zunächst mechanisch, um dann weiter die für jede Art passenden Trennungsmethoden anzuwenden.

Hat man es dagegen mit einer Lösung von festen und gasförmigen Substanzen in Flüssigkeiten zu thun, so unterwirft man das Gemenge der Destillation, und trennt durch dieses Verfahren zunächst die Gase von den Flüssigkeiten, indem man erstere über Quecksilber auffängt, dann geht die Flüssigkeit über, während die fixen Bestandtheile im Destillationsgefäss zurückbleiben.

Befindet sich unter dem Gemenge ein flüchtiger fester Körper, so destillirt dieser zugleich mit der Flüssigkeit über, von welcher er dann nach den zur Zerlegung einer Flüssigkeit in ihre verschiedenen Bestandtheile anwendbaren Methoden abgeschieden wird.

Die Schwierigkeiten einer Trennung häufen sich für den Fall, dass man es mit einer Mischung von festen und flüssigen, nicht flüchtigen Substanzen zu thun hat, manchmal sogar ist eine Trennung eines solchen Gemenges unmöglich.

Zerlegung eines Gemenges verschiedener fester Körper in seine einzelnen Verbindungen. — Zu diesem Zweck lässt man zunächst verschiedene neutrale Lösungsmittel, wie z. B Wasser, Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform auf die Masse einwirken; jede einzelne Flüssigkeit löst einen Theil auf und lässt den Rest unverändert zurück.

Hat man die ursprüngliche Substanz auf diese Weise in ver-

schiedene Portionen zerlegt, so lässt man auf jede dieser von Neuem der Reihe nach eine Zahl von Lösungsmitteln einwirken, indem man z. B. die wässrige Lösung mit Alkohol, Aether etc. behandelt. Mit diesem Verfahren hört man erst dann auf, wenn man zur Erkenntniss gelangt ist, dass man es in den verschiedenen so erhaltenen Produkten mit Verbindungen von scharf ausgesprochener Zusammensetzung zu thun hat. (Später werden wir die Merkmale näher betrachten, an denen man die Reinheit einer Verbindung erkennt.)

Nicht selten sind die verschiedenen, in einem Gemenge vorhandenen Verbindungen alle in den neutralen Lösungsmitteln, wenn auch in verschiedenem Grade, löslich; in solchen Fällen nimmt man eine sogenannte fractionirte Lösung oder fractionirte Krystallisation vor.

Die fractionirte Lösung besteht darin, dass man das Lösungsmittel in öfterer Folge in Quantitäten zusetzt, die zur vollständigen Lösung der zu behandelnden Substanz unzureichend sind; auf diese Weise erhält man die löslicheren Substanzen in grösserer Menge in den zuerst zugesetzten Portionen, während in den letzten die weniger löslichen Körper befindlich sind. Verdampft man die so erhaltenen Lösungen und behandelt sie von Neuem in gleicher Weise, so erreicht man schliesslich die Trennung der verschiedenen im Gemenge vorhandenen Stoffe.

Ein Beispiel wird dieses klar machen. Gegeben sei ein Gemenge von zwei Körpern A und B; 100 Gramm Wasser lösen 50 Gr. von A und 25 Gr. von B; ferner seien A und B in dem Gemenge zu gleichen Theilen vorhanden. Sehen wir nun, was stattfindet, wenn man nacheinander gleiche Gewichtsmengen Wasser, jedesmal 50 Gr., auf die Masse wirken lässt, so lange bis 200 Gr. derselben gelöst sind.

Jede 50 Gr. Wasser lösen 25 Gr. von A und 12.5 Gr. von B. Hat man das Aufgiessen des Wassers 4 Mal erneuert, so ist A vollständig gelöst, während 50 Gr. von B vollständig rein zurückbleiben.

Ferner kann man die Lösung eines Gemenges fester Körper auch eindampfen und die Krystalle in dem Maasse, in welchem sie sich bilden, getrennt entfernen; die weniger löslichen Verbindungen krystallisiren zuerst aus, die löslicheren erst später.

Durch häufige Wiederholung einer solchen Krystallisation lässt sich schliesslich die gewünschte Trennung erreichen.

Es ist bei einer solchen Operation von Werth, die verschiedenen krystallinischen Abscheidungen sorgfältig zu untersuchen, indem Homogenität der erhaltenen Krystalle die Reinheit der Substanz wahrscheinlich macht.

Bleibt bei der Behandlung des Gemenges mit neutralen Lösungsmitteln ein unlöslicher Rückstand, so wird dieser 1) mit verdünnten Mineralsäuren, 2) mit Basen behandelt. Die organischen Säuren und Basen werden auf diese Weise in in Wasser lösliche Salze verwandelt, welche letzteren man weiter reinigt, indem man sie fractionirt löst oder krystallisiren lässt und schliesslich die Säuren und Basen wieder abscheidet.

Lassen sich die in Lösung befindlichen Säuren oder Basen durch geeignete Mittel fällen, so erreicht man die Trennung durch fractionirte Fällung, indem man der Lösung wiederholt das Fällungsmittel zusetzt, doch jedesmal in Mengen, die zur vollständigen Fällung unzureichend sind; auf diese Weise werden die weniger beständigen Salze zuerst, die beständigeren erst später gefällt.

Durch wiederholte Anwendung der Methode der fractionirten Fällung auf die Salze der Margarinsäure gelang es Heintz darzuthun, dass diese nicht eine einzige, sondern ein Gemenge von zwei Säuren ist.

Zerlegung eines flüssigen Gemenges in seine Bestandtheile. — Da die Flüssigkeiten sich nicht immer untereinander in allen Verhältnissen mischen, lässt sich in manchen Fällen die Methode der fractionirten Fällung mit Erfolg zur Trennung anwenden; gezwungen ist man zu diesem Verfahren, wenn die Flüssigkeit nicht flüchtig ist. Immerhin ist in solchen Fällen der Prozess mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, da man hier der Krystallform, des besten Mittels zur Erkenntniss der Reinheit eines Körpers, entbehren muss.

Lassen sich die Flüssigkeiten ohne Zersetzung verflüchtigen, so zieht man zu ihrer Trennung die Methode der fractionirten Destillation zu Hülfe. Dieses Verfahren begründet sich auf der Thatsache, dass alle reinen Verbindungen einen constanten Siedepunkt haben, während eine Mischung verschiedener Flüssigkeiten bei einer Temperatur zu sieden anfängt, die mit fortschreitender Destillation zunimmt; fängt man die verschiedenen Produkte der bei einer verhältnissmässig beschränkten Anzahl von Graden übergehenden Flüssigkeit getrennt für sich auf, und unterwirft die einzelnen Fractionen von Neuem der fractionirten Destillation, so lassen sich auf diese Weise häufig Flüssigkeiten von verschiedenen Siedetemperaturen von einander trennen. Diese Methode lässt sich am Vortheilhaftesten dann anwenden, wenn die Siedepunkte der verschiedeeen Flüssigkeiten etwa 30° auseinanderliegen und dem Experimentator grössere Mengen von Material zu Gebote stehen.

In manchen Fällen ereignet es sich, dass ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden kann, da diese beiden letzteren, obwohl ohne chemische Einwirkung auf einander durch physikalische Kräfte zusammengehalten, einen constanten Siedepunkt erhalten.

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen zersetzt sich bei einer 400° übersteigenden Temperatur, so dass man unter gewöhnlichen Verhältnissen kaum erwarten kann, Flüssigkeiten, deren Siedepunkt über dieser Temperatur liegt, mit Erfolg der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Die Anwendung dieser Methode ist aber meistens noch möglich, wenn man den Siedepunkt dadurch erniedrigt, dass man die Destillation unter vermindertem Luftdruck vornimmt, was sich mit Hülfe der Luftpumpe erreichen lässt.

Zu einer fractionirten Destillation im luftleeren Raum bedient man sich des in Fig. 1 dargestellten Apparates.

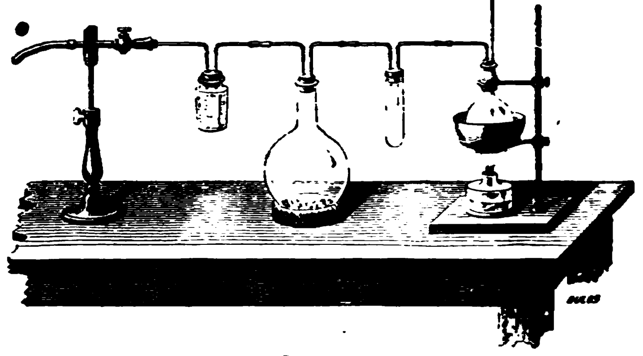


Fig. 1.

Die zu destillirende Flüssigkeit bringt man in ein starkwandiges Glassgefäss, das oben durch einen mit zwei Löchern versehenen Kautschukpfropfen hermetisch verschlossen ist, in der einen Oeffnung steckt das Thermometer, die andere nimmt ein Ableitungsrohr auf. Letzteres ist durch einen stark angespannten Kautschukschlauch mit einem ähnlichen Rohre verbunden, welches in ein starkes als Vorlage dienendes Glasgefäss mündet. Diese Vorlage wird gleichfalls durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen. In einer dieser Oeffnungen ist ein Entbindungsrohr befindlich, welches durch ein Kautschuk- und ein anderes Rohr mit einem grossen Ballon communicirt.

An diesen Ballon schliesst sich eine Flasche an, die mit durch Kalilauge getränktem Bimstein gefüllt ist; das Zuleitungsrohr geht bis an den Boden dieser Flasche, welche den Zweck hat, Säuredämpfe oder gechlorte Produkte, die nicht selten bei derartigen Operationen entstehen, zu absorbiren und so für die Luftpumpe unschädlich zu machen.

Das Rohr, durch welches die Gase aus dieser Flasche abgeführt werden, ist vermittelst eines guten Korkes mit einem Messingrohr verbunden, an welches sich ein Kautschukrohr schliesst, das in seinem Innern einen spiralförmig gewundenen Kupferdraht trägt, der verhindern soll, dass die Wände des Kautschukrohres während des Auspumpens durch den äusseren Atmosphärendruck zusammengepresst werden; an dem Messingrohr befindet sich ein luftdicht schliessender Hahn; das Kautschukrohr steht mit der Luftpumpe in Verbindung.

Das Gefäss, welches die zu destillirende Substanz enthält, wird im Oelbade oder über einer Spirituslampe erhitzt. Der zweite Ballon ist nicht absolut nöthig, doch vortheilhaft; indem er den luftleer zu machenden Raum vergrössert, macht er zugleich die Veränderungen im Druck weniger fühlbar, die durch das Eintreten von Luft hervorgebracht werden, deren man sich nie absolut entschlagen kann. Uebrigens muss man auch während der Operation, um den Druck constant zu erhalten, von Zeit zu Zeit auspumpen.

An die Beschreibung der Methode der fractionirten Destillation schliesst sich die der Methode der fractionirten Sättigung an; die von grossem Werthe für die Fälle ist, wo man die Trennung von basischen oder sauren Flüssigkeiten bewerkstelligen will.

Fügt man zu einem Gemenge von zwei flüchtigen Säuren eine Base in einer zur vollständigen Sättigung unzureichenden Menge hinzu, so wird die stärkere Säure zuerst gesättigt.

Setzt man etwas mehr Base hinzu, als zur Sättigung der stärkeren Säure nöthig ist, so wird auch ein geringer Theil der weniger starken Säure gebunden; destillirt man dann, so geht nur der ungesättigte Theil, die zweite Säure, über und wird in der Weise rein erhalten.

Wendet man dagegen weniger Base an, als zur vollständigen Sättigung der stärkeren Säure nothwendig ist, so wird letztere unvollständig gebunden, während auch nicht der kleinste Theil der anderen in Verbindung tritt.

Destillirt man, so bleibt im Destillationsgefäss ein ganz reines Salz der stärkeren Säure zurück.

Hieraus folgt, dass man durch eine einzige Operation ein Produkt im Zustande der Reinheit erhält, während man durch zwei Ope-

rationen beide von einander trennen kann, indem man das Gemenge, welches nach der ersten fractionirten Sättigung zurückbleibt, von Neuem fractionirt sättigt.

Die Methode der fractionirten Fällung ist auch zur Trennung flüchtiger Alkaloide anwendbar, nur muss man selbstverständlich eine Säure anstatt einer Base anwenden.

Trennung der Gase. — Es ist hier nicht der Platz für eine eingehendere Beschreibung der gasanalytischen Methoden. Wir erwähnen kurz, dass man im Falle der Gase zu deren Trennung nicht mehr mit physikalischen Mitteln auskommt, sondern sich chemischer Mittel bedienen muss.

Eine Lösung von Kupferprotochlorid in Ammoniak, Nordhäuser Schwefelsäure, Kaliumhydrat, Brom, Ferrosulfat, Kaliumpermanganat und Phosphor sind die am häufigsten angewandten Reagentien.

Eine ammoniakalische Kupferlösung absorbirt Sauerstoff und Kohlenoxyd. Ersteren giebt sie nicht wieder ab, während letzteres Gas durch Kochen wieder daraus entweicht, ferner: gewisse Kohlenwasserstoffe wie das Acetylen und Allylen. Eine ammoniakalische Kupferlösung bildet mit letzteren feste unlösliche Verbindungen, die man durch Filtration trennen kann; aus dem Rückstand auf dem Filter entwickelt sich dann bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure das ursprüngliche Gas.

Auch durch concentr. Schwefelsäure und Brom werden gewisse Kohlenwasserstoffe absorbirt; die Bromverbindungen sind flüssige Substanzen, die man durch fractionirte Destillation abscheiden kann.

Kaliumhydrat absorbirt das Kohlensäureanhydrid, Ferrosulfat und Kaliumpermanganat das Stickoxydul, während der Phosphor sich mit dem Sauerstoff verbindet.

Merkmale zur Erkenntniss, ob eine organische Substanz eine einzelne, ausgesprochene Verbindung ist. — Ist die Substanz fest, so erkennt man ihre Reinheit an folgenden Merkmalen:

1) Ist sie schmelzbar, so muss die Temperatur während der ganzen Zeit des Schmelzens constant bleiben.

2) Ist sie krystallinisch, so müssen die Krystalle durchaus homogen sein.

3) Mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, muss sie entweder ganz unlöslich, oder vollständig löslich sein, vorausgesetzt, dass man das Lösungsmittel in zureichender Menge angewandt hat.

4) Theilt man sie durch fractionirte Lösung in mehrere Theile so müssen die Gewichtsmengen der verschiedenen Rückstände, die

von dem Verdampfen gleicher Mengen des Lösungsmittels herrühren, gleich sein; ausserdem müssen diese Rückstände dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen, und muss sich ihre Zusammensetzung durch die Elementar-Analyse als identisch herausstellen.

Ist die Substanz flüssig, so muss sie einen constanten Siedepunkt haben; doch beweist eine Constanz der Siedetemperatur noch nicht in allen Fällen für sich allein das Dasein einer einzigen chemischen Verbindung. Da auch manche Gemenge einen constanten Siedepunkt haben, muss diese Constanz unter allen Druckbedingungen bestehen. Man hat in der That beobachtet, dass die Beziehungen zwischen den Spannkräften der Dämpfe zweier Flüssigkeiten mit dem Druck wechselt.

Durch Verminderung des Druckes erniedrigt man den Siedepunkt und ändert damit zugleich das Verhältniss zwischen den Elasticitätskräften der Dämpfe und somit auch die Mengen, die von jedem einzelnen überdestilliren.

Hieraus erhellt, dass man durch Destillation im luftleeren Raum Flüssigkeiten von einander trennen kann, die unter normalem Druck ein Gemenge mit constantem Siedepunkt bilden.

Elementar-Analyse. Die Elementar-Analyse bezweckt, die Mengen der verschiedenen zu einer organischen Verbindung zusammengetretenen Elemente zu bestimmen.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff, fast alle Wasserstoff, desshalb ist die Bestimmung dieser beiden Elemente oder wenigstens des einen unumgänglich nothwendig. Ausserdem sind in besonderen Fällen noch Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Arsen, Schwefel und Metalle zu bestimmen. Wir werden die verschiedenen zum Zwecke der quantitativen Bestimmung der einzelnen Elemente üblichen Methoden der Reihe nach betrachten.

1) Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Diese Bestimmung beruht auf der Eigenschaft des Kupferoxyds oder des Bleichromats, organische Substanzen zu verbrennen, indem die beiden Körper an letztere Sauerstoff abgeben. Bei dieser Verbrennung verwandelt sich der Wasserstoff der organischen Substanz in Wasser, der Kohlenstoff in Kohlensäureanhydrid. Man sammelt die Verbrennungsprodukte in vorher gewogenen Apparaten und ermittelt durch eine neue Wägung deren Gewicht; aus letzterem berechnet man dann weiter das des Kohlenstoffs und das des Wasserstoffs.

Bei der Ausführung dieser Analyse sind verschiedene Vorsichtsmaassregeln einzuhalten. Das für die Analyse zu verwendende Kupfer-

oxyd muss vorher bis zur Rothgluth erhitzt werden, um organische Staubtheilchen, die sich etwa auf demselben abgesetzt haben möchten, zu zerstören und das aus der feuchten Atmosphäre angezogene Wasser zu entfernen. Das noch heisse Kupferoxyd wird in ein reines und trocknes Gefäss gefüllt und letzteres hermetisch verschlossen, so dass das Kupferoxyd erkalten kann, ohne Feuchtigkeit anzuziehen.

Gewöhnlich spült man dieses Gefäss vor dem Einfüllen des für die Analyse anzuwendenden Kupferoxyds zwei oder drei Mal mit heissem Kupferoxyd aus, um das Gefäss zu trocknen und von etwa darin befindlichen Staubtheilchen zu befreien. Natürlich vermischt man dieses Kupferoxyd nicht mit dem für die Analyse zu verwendenden.

Dann nimmt man ein schwer schmelzbares Glasrohr von etwa 65 Cm Länge und 1½ Cm Durchmesser, zieht dasselbe an seinem einen Ende aus und giebt ihm die in Fig. 2 dargestellte Form.

Diese Röhre muss im Innern auf das Sorgfältigste mit Papier ausgeputzt, heissem Kupferoxyd ausgespült, dann durch Durchsaugen von heisser Luft getrocknet und schliesslich sorgfältig bis zum Augenblick der Analyse zugekorkt sein; dann bereitet man die zu analysirende Substanz vor. Ist dieselbe fest, so pulverisirt man sie und trocknet sie in einem auf 100° erhitzten Luft- oder Wasserbade, oder, wenn sie dieses nicht verträgt, unter dem Exsiccator oder der Luftpumpe so lange, bis man bei zwei auf einander folgenden Wägungen keinen Gewichtsverlust mehr beobachtet. Hierauf bringt man sie in ein kleines trocknes Glasröhrchen, welches man verschliesst, verkorkt und genau wiegt.

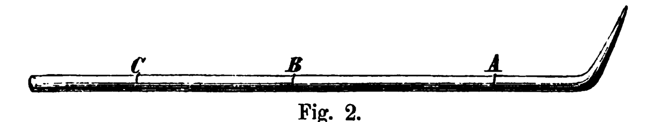


Fig. 2.

Nun giesst man in die zur Analyse bestimmte Glasröhre etwa bis A Kupferoxyd ein, entkorkt das die Substanz enthaltende Röhrchen und lässt letztere in das grosse Rohr fallen, fügt von Neuem Kupferoxyd hinzu und mengt die Substanz mit dem Oxyd vermittelst eines langen, am unteren Ende spiralförmig gebogenen Kupferdrahtes. (Fig. 3.)


Fig. 3.

Die Menge des hierzu verwendeten Kupferoxyds muss so sein, dass sie den auf der Zeichnung (Fig. 2) zwischen A und B deuteten Raum einnimmt. Hierauf füllt man den Raum von B mit reinem Kupferoxyd und verschliesst die Röhre luftdicht.

Jetzt wiegt man die kleine, ursprünglich mit Substanz ang Röhre. Zieht man ihr jetziges Gewicht von dem ab, welches sie als sie noch gefüllt war, so findet man das Gewicht der zu sirenden Substanz.

Die Füllung der Verbrennungsröhre kann auch so gescl dass man die zu analysirende Substanz mit der nöthigen Menge K oxyd in einem kleinen Porzellanmörser mischt, das Gemenge lichst schnell, aber sorgfältig einfüllt und den Mörser mit Kupfe nachspült, welches man dem Gemenge in der Röhre hinzufüg letzterem Falle ersetzt man das Röhrchen vortheilhaft durch zw einander geschliffene Uhrgläser, die durch eine federnde Me klammer zusammengepresst werden. (Fig. 4.)

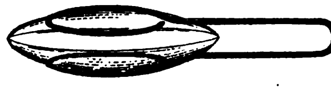
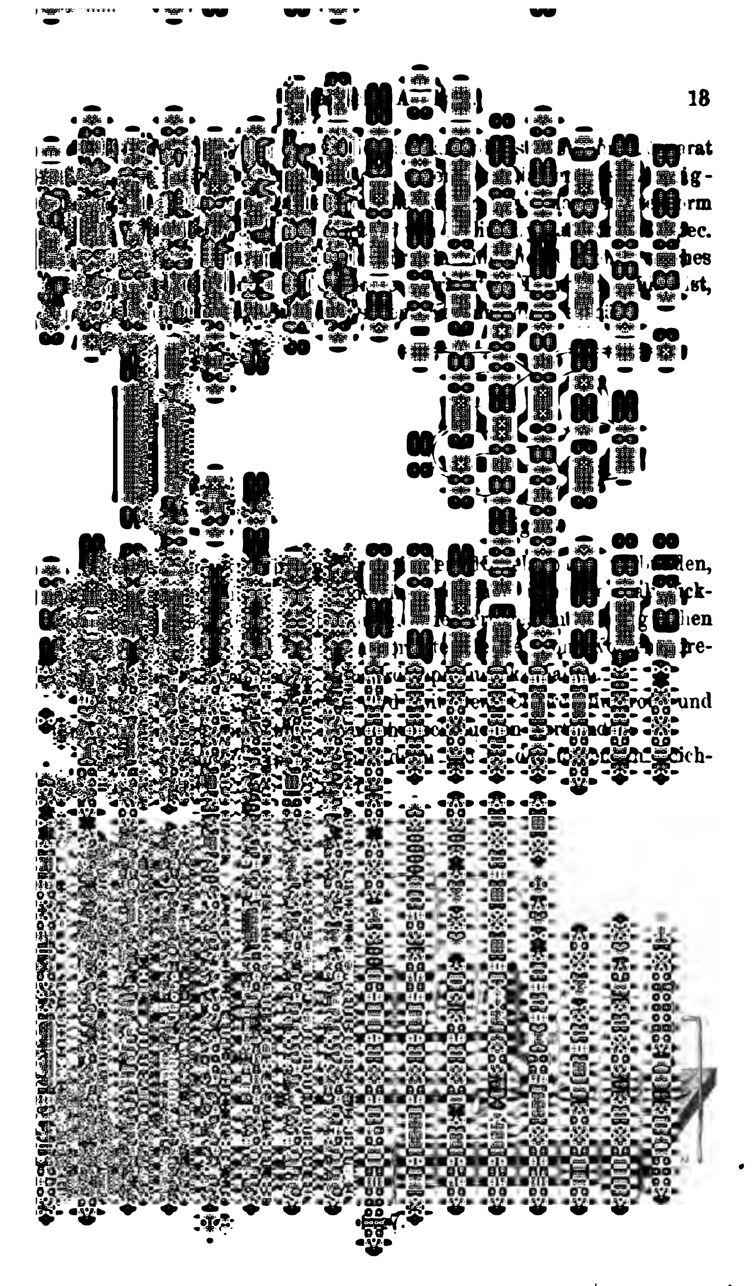


Fig. 4.

Die Glasröhre wird da Messingblech oder ein Netz Messingdraht eingehüllt, dan durch die Hitze nicht zu seh stellt werde und an ihrem Ende mit einem guten bei 110⁰ getrockneten Kork verschlossen mittelst dessen man sie mit den Apparaten in Verbindung setz zur Absorption des Wassers und Kohlensäureanhydrids bestimmt

Zwischen den Kork und das Kupferoxyd schiebt man vorher frisch geglühten Asbestpfropfen ein, der etwa mitgerissene The Kupferoxyd an ihrem Eintritt in das Chlorcalciumrohr verhinde

Der zur Absorption des Wassers bestimmte Apparat hat die eines U-Rohrs, welches mit Schwefelsäure getränktem Bimstein mit getrocknetem Calciumchlorid oder mit einer dieser Substanz einem, der anderen in dem anderen Schenkel angefüllt ist. dieses Rohr mehrmals gebraucht werden könne, bringt man a einen Seite ein gebogenes Rohr an, in welchem eine kleine geblasen ist. Die grösste Menge des Wassers condensirt sich al in dieser Kugel, aus welcher man es nach Beendigung der A entfernen kann, und die das Wasser absorbirenden Substanzen länger zu diesem Zweck brauchbar. Der Apparat erhält alsdar in der Fig. 5 angedeutete Form. Der mit der Glaskugel vers Theil wird vermittelst des Korks mit dem Verbrennungsrohr ir bindung gesetzt.



Vor Beginn der Analyse erhitzt man die Kugeln des mit m
Innern der Verbrennungsröhre communicirenden Liebig'schen A
parates, um eine gewisse Menge Luft daraus zu vertreiben und la
dieselbe dann erkalten. Es entsteht alsdann in dieser Kugel ein ha
verdünnter Raum und in derselben steigt eine flüssige Säule em
Es wird nun das Niveau der Flüssigkeit in den beiden Kugeln v
schieden. Wartet man jetzt einige Minuten, und sinkt die Säule
dringt die äussere Luft ein und das Niveau der Flüssigkeiten w
in beiden Kugeln gleich: der Apparat ist nicht dicht. Ist er da
luftdicht geschlossen, so ist der Unterschied im Niveau ein bleiben
Hat man sich überzeugt, dass der Apparat dicht ist, so erhitzt m
fast den ganzen Theil der Röhre, der das reine Kupferoxyd enthä
entweder auf dem Gasverbrennungsofen oder mit Kohle. Ist d
erste Portion rothglühend, so erhitzt man das Hinterende schw
und nähert das Feuer dem Gemenge des Kupferoxyds mit der Su
stanz. Die Verbrennung beginnt alsdann und man sieht Gasbla
durch den Liebig'schen Apparat streichen.

Wenn die Verbrennung beendigt ist, hört das Kohlensäurean
drid in seiner Entwickelung auf, indem zugleich das noch in de
Röhre befindliche durch die Kaliumhydratlösung absorbirt wird. Hi
durch vermindert sich der Druck im Innern, die Flüssigkeit steigt i
eine der seitlichen Kugeln des Liebig'schen Apparats zurück un
die äussere Luft dringt in den Apparat ein. Jetzt bricht man di
Spitze des Verbrennungsrohrs ab und verbindet dieselbe vermittel
eines langen Kautschukrohres mit einem Sauerstoffgasometer, au
welchem man einen Strom Gas durch das Verbrennungsrohr leitet
Der Sauerstoff muss vorher zu seiner Reinigung von beigemengte
Wasserdämpfen und Kohlensäureanhydrid durch Apparate gegange
sein, die mit kaustischem Kaliumhydrat und Calciumchlorid angefül
sind. Der Sauerstoff treibt aus der Röhre das daselbst noch vorhanden
Kohlensäureanhydrid aus und beendet die Verbrennung, wenn die
unvollständig war, ausserdem verwandelt er das durch die Substa
reducirte Kupfer in Kupferoxyd zurück und macht es so für ei
neue Verbrennung brauchbar.

Wenn das sich am Ende des Apparats entwickelnde Gas e
glimmendes Holzspähnchen in Flammen setzt, so ist das Kohlensäur
anhydrid aus dem Analysenrohr vollständig ausgetrieben.

Hierauf unterbricht man den Gasstrom, nimmt den Apparat au
einander und saugt vermittelst eines Kautschukrohrs einen Luftstro
durch die verschiedenen Absorptionsapparate. Dies geschieht, da d

uerstoff in Folge seines die Luft übertreffenden specifischen Gechts ein zu grosses Gewicht bei den Wägungen herausstellen würde.

Die Verbrennung mit Sauerstoff ist nicht unumgänglich nöthig, nn auch, besonders bei sehr kohlenstoffreichen Körpern, von Vortheil. t die zu analysirende Substanz leicht verbrennlich, so setzt man ch Beendigung der Verbrennung eine mit Kaliumhydrat in Stücken d Calciumchlorid gefüllte Röhre auf die abgebrochene Spitze und ugt vermittelst eines Saugerohrs oder eines Kautschukschlauches uft durch den Apparat, und führt auf diese einfachere Weise die erbrennungsprodukte in die Absorptionsröhren über.

Schliesslich wägt man das U-förmige Chlorcalciumrohr für sich nd die beiden anderen Apparate zusammen. Die Gewichtszunahme er Apparate nach dem Versuch giebt das Gewicht des gebildeten ohlensäureanhydrids und Wassers. Es sei dies P und P'. Da 1 Theile Kohlensäureanhydrid 3 Theile Kohlenstoff einschliessen und n 9 Theilen Wasser ein Theil Wasserstoff enthalten ist, so hat man lie Gleichungen:

$$11 : 3 = P : x, \text{ woher } x = \frac{3P}{11}.$$

$$9 : 1 = P' : x', \text{ woher } x' = \frac{P'}{9}.$$

Schliesslich berechnet man durch zwei andere Gleichungen die gefundene Zusammensetzung auf 100 Theile.

Bedient man sich statt des Kupferoxyds des Bleichromats, so muss dieses vorher geschmolzen und pulverisirt sein. Im Uebrigen geht die Analyse in derselben Weise vor sich.

Ist die zu analysirende Substanz eine Flüssigkeit, so füllt man sie in eine kleine Glaskugel (Fig. 8) ein, indem man die Kugel gelinde erwärmt und die ausgezogene Spitze in die Flüssigkeit taucht. Beim Erkalten steigt letztere hinein.

Glaubt man, dass sich eine zur Analyse hinreichende Menge Substanz in der Kugel befindet, nimmt man dieselbe aus der Flüssigkeit heraus und schmilzt den ausgezogenen Theil vor der Lampe zu. Die Gewichtszunahme der Kugel drückt das Gewicht der in ihr enthaltenen Flüssigkeit aus.

Das Verbrennungsrohr wird gerade wie für den Fall einer festen Verbindung gefüllt, mit dem Unterschied, dass man anstatt die feste Substanz in der beschriebenen Weise einzufüllen, in diesem Falle die Spitze des Glaskügelchens abbricht, dasselbe hineinwirft und dann die Röhre mit reinem Kupferoxyd füllt.

Fig. 8.

Ist die Flüssigkeit wenig flüchtig, so ist zu befürchten, dass sie nur unvollständig verbrennt, so dass ein Theil unverbrannter Kohle in der Kugel zurückbleibt. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, stellt man in das Verbrennungsrohr ein Stück Glasstab und wirft das Glaskügelchen auf diesen so stark auf, dass es zerbricht, alsdann mischt sich die Flüssigkeit mit dem Kupferoxyd auf das Innigste und jeder Verlust von Kohlenstoff ist unmöglich.

Ist die Substanz chlor-, brom-, jod- oder schwefelhaltig, und soll mit Kupferoxyd verbrannt werden, so muss man vor das Kupferoxyd eine kleine Lage Bleichromat bringen. Es bilden sich nämlich dann flüchtige Kupferchloride, -bromide oder -jodide, die beim Wiegen als Wasser gefunden werden würden, oder Schwefeligsäureanhydrid, welches sich dem Kohlensäureanhydrid hinzuaddiren würde. Durch Hinzufügen von Bleichromat vermeidet man diese Fehler, indem dieses die verschiedenen Körper in Bleichlorid, -bromid, -jodid oder -sulfat verwandelt, welche als nicht flüchtige Salze einen Fehler unmöglich machen.

Ist die Substanz stickstoffhaltig, so entsteht während der Verbrennung Stickoxyd, welches Gas in Berührung mit Sauerstoff in Untersalpetersäure übergeht. Diese findet sich entweder als Salpetersäure in Chlorcalciumrohr oder im Liebig'schen Apparat als Alkalinitrat oder -nitrit. Die Analyse ist unbrauchbar. Man hilft diesem Uebelstande ab, indem man vor das Kupferoxyd eine Spirale metallischen Kupfers legt, die man während der Operation zur Rothgluth erhitzt. Das Metall absorbirt den Sauerstoff des Stickoxyds. Der dadurch entstandene reine Stickstoff kann der Analyse nicht mehr schädlich sein.

Piria hat an dem soeben beschriebenen Apparat eine Modification angebracht. Er bedient sich bei seinen Analysen eines an beiden Enden offenen Verbrennungsrohres, welches durch einen Asbestpfropfen in zwei Theile getheilt ist. Der vordere mit Kupferoxyd gefüllte Theil wird zur Rothgluth gebracht, in den hinteren Theil bringt man in einem Schiffchen die zu analysirende Substanz, dann erhitzt man den Theil des Rohres, in dem sich das Schiffchen befindet, indem man vorher einen Sauerstoffstrom darüber geleitet hat. Nach beendigtem Versuch muss die Röhre gerade wie gewöhnlich in ihrer ganzen Länge erhitzt werden. Auf diese Weise verbrennt die Substanz unter gleichzeitiger Mitwirkung des Sauerstoffstroms und des Kupferoxyds.

Ausserdem schlägt Piria vor, an dem äusseren Ende des Apparats einen Aspirator anzubringen, der den Druck im Innern geringer

als den Atmosphärendruck macht. Man hat alsdann nicht zu fürchten, dass das Kohlensäureanhydrid in die Poren des Korks eindringt, es würde dies im Gegentheil eher die Luft thun.

Um die Berechtigung dieser Vorsichtsmaassregel zu zeigen, hat Piria nachgewiesen, dass bei den in gewöhnlicher Weise ausgeführten Analysen ein Theil des Kohlensäureanhydrids vom Kork aufgenommen wird: bringt man ein mit Kalkwasser gefülltes Gefäss, in welchem sich ein solcher Kork befindet, unter den Recipienten einer Luftpumpe, so sieht man beim Auspumpen kleine Gasbläschen aus dem Kork entweichen, die das Kalkwasser trüben.

2. Bestimmung des Stickstoffs. — Vor jeder Analyse muss man sich auf qualitativem Wege überzeugen, wenn der Gang der Untersuchung dieses für möglich ergiebt, ob die zu analysirende Substanz stickstoffhaltig ist, um, wie bereits bemerkt, die Methode der Analyse danach einzurichten.

Der Stickstoff entweicht in den meisten Fällen in der Form von Ammoniak, wenn man die Substanz mit Natronkalk erhitzt. Hat ein derartiger Versuch ein negatives Resultat ergeben, und vermuthet man nichtsdestoweniger Stickstoff, so prüft man die Substanz nach der Methode von Lassaigne. Man erhitzt die Substanz in einem Probierröhrchen mit etwas Kalium oder Natrium, löst die Schmelze in heissem Wasser, filtrirt, setzt etwas Ferrosulfatlösung hinzu, säuert mit Salzsäure an und fügt dann ein paar Tropfen Eisenperchlorid hinzu; es entsteht Berlinerblau, wenn Stickstoff zugegen war.

Quantitativ wird der Stickstoff bald seinem Volum nach, bald als Ammoniak bestimmt. Die erste Methode ist eine allgemeine, die zweite lässt sich bei den Verbindungen, welche die Gruppe (NO_2) enthalten, nicht anwenden.

Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs. — Um den Stickstoff seinem Volum nach zu bestimmen, bedient man sich eines 90 Centimeter langen Rohres, in welches man zunächst an das Ende eine bestimmte Menge Natriumbicarbonat bringt, worauf man etwas reines Kupferoxyd und die Substanz, wenn sie fest ist, mit etwas Kupferoxyd gemischt hinzufügt oder dieselbe, ist sie flüssig, in einem Kügelchen einführt. Hierauf fügt man gerade wie bei einer gewöhnlichen Analyse eine Schicht reinen Kupferoxyds zu und setzt vor dieses eine Lage von Kupferdrehspähnen.

Ist die Röhre gefüllt, so verbindet man sie an ihrem einen Ende mit dem Hahn einer kleinen Luftpumpe: der andere Hahn dieser Pumpe steht durch ein zweites Kautschukrohr mit einem gebogenen

Rohr in Verbindung, dessen vertikaler Theil wenigstens 80 Centimeter lang ist und welcher durch seinen unteren Theil das Gas in eine Quecksilberwanne leitet.

In Fig. 9ist der Apparat dargestellt.

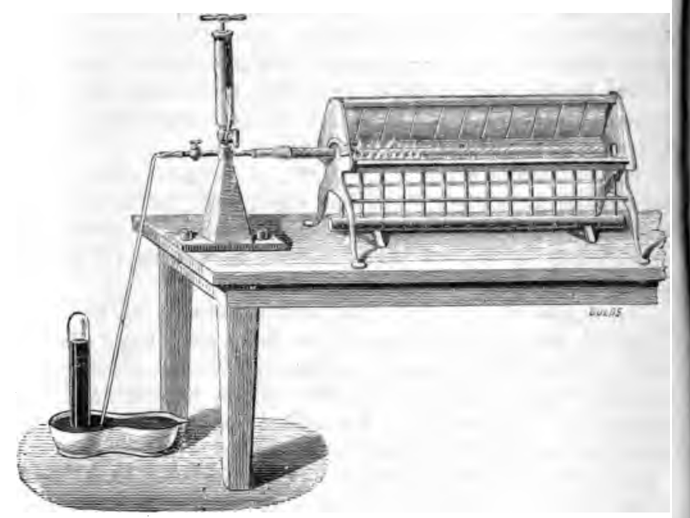


Fig. 9.

Ist Alles in der beschriebenen Weise geschehen, so hat man sich zunächst zu versichern, dass die Kautschuke und Hähne schliessen. Zu dem Zweck pumpt man aus, wodurch in dem Entbindungsrohr eine Quecksilbersäule aufsteigt, die nicht mehr heruntergehen darf, wenn man zu pumpen aufhört. Hat man sich von der Brauchbarkeit des Apparats überzeugt, muss man die in demselben enthaltene Luft austreiben. Zu dem Zweck pumpt man aus und erhitzt die Verbrennungsröhre gelinde an dem Theile, in welchem sich das Natriumbicarbonat befindet. Es entwickelt sich Kohlensäureanhydrid, welches den Druck wieder herstellt. Darauf pumpt man von Neuem aus und wiederholt die Operàtion in gleicher Weise so lange, bis das aus dem Entbindungsrohr während des Erwärmens des Natriumbicarbonats sich entwickelnde Gas vollständig von einer Kaliumhydratlösung absorbirt wird.

Ist die Luft vollständig ausgetrieben, so bringt man das Entbin dungsrohr unter eine graduirte mit Quecksilber gefüllte Glocke, die man in ihrem oberen Theil mit einer Lösung von kaustischem Kàlium-

hydrat anfüllt, und dann erhitzt man den Theil des Rohres, welcher die Kupferdrehspäne und das reine Kupferoxyd enthält. Ist dieser Theil rothglühend, so erhitzt man das in der Nähe des Natriumcarbonats befindliche Kupferoxyd und schreitet dann langsam zur Stelle fort, wo sich das Gemenge des Kupferoxyds mit der Substanz befindet, bis schliesslich die Röhre in ihrer ganzen Länge erhitzt ist.

Die Substanz wird gerade wie bei der gewöhnlichen Analyse verbrannt, es entsteht Stickoxyd, welches durch das Kupfer zu Stickstoff reducirt wird, der in die graduirte Glocke übergeht.

Sobald die Gasentwickelung aufhört, erhitzt man das Natriumbicarbonat, der dabei entstehende Strom von Kohlensäureanhydrid treibt den noch im Rohr vorhandenen Stickstoff aus.

Ist diese Operation vollendet, misst man das in der Glocke enthaltene Gas; dieses Gas besteht aus reinem Stickstoff, da das Kohlensäureanhydrid von der alkalischen Lösung absorbirt worden ist. Um den Stickstoff seinem Volum nach zu bestimmen, füllt man ihn in ein graduirtes Rohr von kleinem Durchmesser, welches man in ein Gefäss mit Wasser setzt. Das Gas wird so mit Wasserdämpfen gesättigt, denen man leicht Rechnung tragen kann, wenn man die Temperatur kennt, und man braucht alsdann den Stickstoff nicht zu trocknen.

Die Methode der Kohlensäureentwickelung vermittelst des Natriumbicarbonates hat den Nachtheil, dass sie nur eine bestimmte Menge Kohlensäureanhydrid liefern kann; es können Fälle vorkommen, in welchen diese Menge unzureichend, die Analyse daher ungenau ist; um diesem Uebelstande abzuhelfen, verbindet man mit Vortheil das hintere Ende der in diesem Falle offenen Verbrennungsröhre mit einem Kohlensäureanhydrid erzeugenden Apparat, der letzteres Gas in beliebiger Quantität zur Verfügung stellt. Das Kohlensäureanhydrid wird wohlgetrocknet durch die Röhre geleitet, doch kann der Strom jederzeit unterbrochen werden, da sich direkt hinter dem Verbrennungsrohr ein Glashahn befindet. Bei dieser Einrichtung kann auch die Luftpumpe ganz wegfallen; man vertreibt die Luft vor der Verbrennung vollständig durch Kohlensäureanhydrid und lässt auch nach Beendigung derselben das Gas so lange als nöthig durchströmen.

Im Uebrigen geschieht die Verbrennung genau in der beschriebenen Weise.

Kennt man das Gasvolum, so ist dasselbe auf Normaldruck und -temperatur zurückzuführen, dies geschieht nach folgender Formel, in welcher v das beobachtete Volum, v' das corrigirte Volum ausdrückt:

$$v' = \frac{v(H-f)}{760(1+0.00367\,t)}.$$

Multiplicirt man das corrigirte Volum mit 0.0012562, dem Gew[illegible] eines Cubikcentimeters Stickstoff in Grammen ausgedrückt, so fin[illegible] man das Gewicht des durch den Versuch gesammelten Stickst[illegible] dieses kann man nun durch eine einfache Proportion auf 100 Th[illegible] Substanz berechnen.

Der Buchstabe f in der vorhergehenden Formel drückt die Spa[illegible] kraft des Wasserdampfes aus.

In folgender Tabelle geben wir die Werthe von f nach Regnau[illegible] ebenso wie die Werthe des Nenners $760(1+0.00367\,t) = d$ für [illegible] Temperaturen zwischen 0 und 30°.

t.	d.	f.	t.	d.	f.	t.	d.	f.
0°	760.0	4.6	11°	790.7	9.8	22°	821.4	19.7
1°	762.8	4.9	12°	793.5	10.5	23°	824.1	20.9
2°	765.6	5.3	13°	796.3	11.2	24°	826.9	22.2
3°	768.4	5.7	14°	799.1	11.9	25°	829.7	23.6
4°	771.2	6.1	15°	801.8	12.7	26°	832.5	25.0
5°	773.9	6.5	16°	804.6	13.5	27°	835.3	26.5
6°	776.7	7.0	17°	807.4	14.4	28°	838.1	28.1
7°	779.5	7.5	18°	810.2	15.3	29°	840.9	29.8
8°	782.3	8.0	19°	813.0	16.3	30°	843.7	31.5
9°	785.1	8.6	20°	815.8	17.4			
10°	787.9	9.2	21°	818.6	18.5			

Die soeben beschriebene Methode der Analyse trägt eine Fehlerquelle in sich, die eliminirt werden muss. Nicht selten entgeht ein geringer Theil des Stickoxyds der Reduction durch Kupfer. Da in letzterem Gase nur die Hälfte seines Volums Stickstoff enthalten ist, muss man sich stets von seiner Anwesenheit in dem Messgefäss überzeugen und wenn es vorhanden ist, seiner Menge nach bestimmen.

Nachdem man das Gas in der beschriebenen Weise gemessen hat, bringt man das Messgefäss in ein Gefäss, welches entweder mit Ferrosulfat- oder mit Kaliumpermanganatlösung angefüllt ist. Durch beide Substanzen wird das Stickoxyd absorbirt, man misst nun das Volum des reinen zurückgebliebenen Stickstoffs, während die Differenz zwischen dem neuen Volum und dem ursprünglichen Volum die Menge des verschwundenen Stickoxyds anzeigt. Zur Correction hat man nun dem Volum des reinen Stickstoffs ein Volum hinzuzufügen, welches gleich ist der Hälfte des Volum des beobachteten Stickoxyds. Das Resultat ist der Formel einzuschalten.

Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak. — Nach Will und Varrentrapp, den Erfindern dieser Methode, verfährt man folgendermaassen:

In einer Röhre, die in der Form mit der übereinstimmt, welche man zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs anwendet, bringt man ein Gemenge von Natronkalk und etwa 3 Decigramme der Substanz, dann füllt man die Röhre mit Natronkalk an, fügt vorne einen Asbestpfropfen ein, der mitgerissene Theile des Inhalts der Röhre zurückzuhalten bestimmt ist, klopft einen Kanal und setzt die Röhre vermittelst eines guten Korks mit einem Kugelapparat in Verbindung, wie er in Fig. 10 dargestellt ist. Diesen fällt man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

Fig. 10.

Der ganze Apparat hat die in Fig. 11 dargestellte Form.

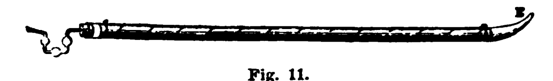


Fig. 11.

Die Verbrennung wird gerade wie bei der gewöhnlichen Analyse geleitet. — In Berührung mit dem Natronkalk verwandelt sich der Stickstoff der organischen Substanz in Ammoniak und wird von der Chlorwasserstoffsäure absorbirt. Nach Beendigung der Gasentwickelung öffnet man die ausgezogene Spitze *E* des Verbrennungsrohrs und saugt vermittelst eines an dem Ende des Kugelapparats angebrachten Kautschukschlauchs Luft durch den Apparat, so dass alle im Apparat vorhandenen ammoniakalischen Dämpfe auf diese Weise in den Absorptionsapparat übergeführt werden.

Hierauf giesst man die im Kugelapparat befindliche Salzsäure in eine Porzellanschaale und wascht ersteren mit salzsäurehaltigem Wasser auf das Sorgfältigste aus, setzt zu der Flüssigkeit einen Ueberschuss von Platinperchlorid und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand wird mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen, auf ein Filter geworfen und getrocknet, darauf geglüht und das rückständige Platin gewogen. Aus dem Gewicht des Platins leitet man das des Stickstoffs ab. Jedem Atom Platin entspricht ein Molekül oder 2 Atome Stickstoff.

Den Natronkalk stellt man dar, indem man gewöhnlichen Ka mit einer Lösung von Natriumhydrat löscht und das Produkt in eine Tiegel glüht.

Man kann gleichfalls das Ammoniak in einer titrirten Lösung v Schwefelsäure auffangen und die Menge der Base volumetrisch bestimme

3. Bestimmung des Chlors, Broms und Jods. — Um d Verhältnisse dieser verschiedenen Elemente in organischen Substanz zu bestimmen, zersetzt man letztere mit reinem Kalk. Hierbei en steht Calciumchlorid resp. -bromid oder -jodid. Diese Salze sind mi der von der organischen Substanz herrührenden Kohle und eine grossen Ueberschuss von Kalk vermischt. Nachdem die Masse erkalte ist, behandelt man sie mit Wasser und reiner Salpetersäure. De Kalk sowie das Calciumchlorid werden dann vollständig gelöst. Ma filtrirt, um die Kohle abzuscheiden, wäscht das Filter wohl aus und fällt, nachdem man das Filtrat mit dem Waschwasser vereinigt hat, das Calciumchlorid vermittelst Silbernitrat, kocht um den Niederschlag zu vereinigen und filtrirt durch schwedisches Papier.

Befindet sich der Niederschlag vollständig auf dem Filter, so trocknet man dieses im Luftbad, löst dann sorgfältig das Silberchlor von dem Papier ab und lässt es in einen kleinen Porzellantiegel fall in welchem man es schmilzt.

Andrerseits faltet man das Filter, umwickelt es mit einem Pla draht und verbrennt es vollständig. Die geringe Menge des Sil chlorids, die im Filter zurückgeblieben ist, wird bei diesem Verfah durch die während der Verbrennung sich bildenden wasserstoffhalti Gase zu metallischem Silber reducirt.

Wiegt man den Porzellantiegel leer und mit dem Silberchlo so erhält man das Gewicht des letzteren.

Ebenso hat man den Platindraht für sich gewogen und wiegt nachher mit der Filterasche. Die Differenz ist gleich der Su der Gewichte der Filterasche und des Silbers.

Zieht man das durch einen vorhergehenden Versuch ermitt Gewicht der Filterasche ab, so erhält man das Gewicht des Silbe

Durch Rechnung bestimmt man ferner das Gewicht des Silb chlorids, welches diesem metallischen Silber entspricht und addirt zu der Zahl, welche das im Tiegel enthaltene Silberchlorid ausdrücl Schliesslich berechnet man die Chlormenge, die dem erhaltenen Silbe chlorid entspricht.

Ist Brom und Jod zu bestimmen, so verfährt man genau in de selben Weise.

Die Zersetzung der Substanz vermittelst Kalk geschieht in einer Röhre von 50 Centimeter Länge und 1 Centimeter Durchmesser, welche an einem Ende geschlossen ist und genau in derselben Weise gefüllt wird, wie eine zur Elementar-Analyse bestimmte Röhre, mit dem Unterschied, dass man sich statt des Kupferoxyds des Kalks bedient.

Zunächst erhitzt man den Theil der Röhre, der nur Kalk enthält, und schreitet dann allmälig mit dem Erhitzen zu dem Gemenge des Kalks mit der zu analysirenden Substanz fort. Ist die Röhre in ihrer ganzen Länge einige Zeit rothglühend erhalten worden, so entfernt man das Feuer und lässt sie erkalten. Nach Abkühlung lässt man den Kalk allmälig in ein Gefäss fallen, welches halb mit destillirtem Wasser gefüllt ist, und wascht dann das Innere der Röhre mit verdünnter Salpetersäure aus, die man dem Wasser des Gefässes zusetzt. Weiter fährt man mit der Bestimmung in der oben beschriebenen Weise fort.

Ist die zu untersuchende Substanz sehr flüchtig, so kann man das Analysenrohr an einem seiner Enden in eine Spitze ausziehen und diese mit dem Glaskügelchen durch einen Kautschuk verbinden. Man bricht in diesem Falle die Spitze dieses Kügelchens erst ab, wenn der Kalk oder das Kupferoxyd rothglühend geworden sind. Im Fall einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung kann man sich einer Glaskugel mit zwei Spitzen bedienen, um nach Beendigung des Versuchs den Sauerstoff durch die Kugel selbst zu leiten, und so die geringe Menge Kohlensäureanhydrid herauszuschaffen, die möglicherweise darin befindlich sein könnte. (Fig. 12.)

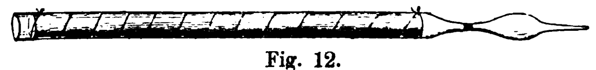


Fig. 12.

4. Bestimmung des Schwefels, Arsens und Phosphors. — Das einfachste Verfahren zur Bestimmung dieser Substanzen besteht in der Umwandlung des Schwefels, Arsens und Phosphors in lösliche Sulfate, Arseniate und Phosphate, die man nach den in der Mineralchemie üblichen Methoden bestimmt.

Zur Oxydation des in organischen Substanzen enthaltenen Schwefels, Phosphors und Arsens erhitzt man diese Substanzen etwa zwölf Stunden in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit rauchender Salpetersäure auf 200°.

Nach dem Oeffnen der Röhre sättigt man die Säure mit Kaliumhydrat, verdampft langsam und schmilzt den Rückstand in einer Platin-

schaale. Die erkaltete Substanz enthält die erwähnten Metalloide als Salze in der höchsten Oxydationsstufe.

Soll der Schwefel bestimmt werden, so fällt man die Lösung mit Bariumchlorid, erhitzt gelinde, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wascht und trocknet ihn und erhitzt ihn mit dem Filter in einem Platintiegel zur Rothgluth. Da die vom Filter herstammende Kohle einen Theil des Bariumsulfats zu Sulfid reducirt haben kann, muss man die Substanz wieder vollständig in Bariumsulfat umwandeln. Zu dem Zweck versetzt man den Niederschlag mit ein paar Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure und verdampft zur Trockne. Nach Abzug der Filterasche berechnet man aus der Menge des erhaltenen Bariumsulfats die Gewichtsmenge des in der analysirten Substanz enthaltenen Schwefels.

Soll das Arsen oder der Phosphor bestimmt werden, so fällt man die Lösung mit einem Gemenge von Magnesiumsulfat, Ammoniumchlorid und Ammoniak und lässt das Gemenge wenigstens zwölf Stunden stehen.

Zur Bestimmung des Phosphors sammelt man den Niederschlag auf ein kleines Filter, trocknet ihn und glüht ihn in einem Porzellantiegel. Das Ammonium-Magnesium-Doppelsalz wird so in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt. Von dem Gewicht dieser Verbindung zieht man die Filterasche ab und berechnet die im Salz vorhandene Phosphormenge nach der Formel $\left.\begin{matrix} PO''' \\ PO''' \\ Mg_2 \end{matrix}\right\} O_5$.

Hat man es mit Arsen zu thun, so sammelt man das Ammonium-Magnesium-Doppelsalz auf ein Filter, das vorher bei 100° getrocknet und gewogen war, trocknet das Filter und den Niederschlag bei 100° und wiegt wieder. Durch Abzug des Gewichts des Filters von dem Gesammtgewicht erhält man das Gewicht des Doppelsalzes, aus welchem man unter Zugrundelegung der Formel $2\left(\left.\begin{matrix} AsO''' \\ Mg'' \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_3\right) + H_2O$ die Menge des Arsens berechnet.

Wollte man in diesem Falle das Arsen, wie im vorhergehenden den Phosphor, durch Glühen als Pyroarseniat bestimmen, so könnte der Verlust an Arsen bis zu 3 oder 4 pCt. betragen.

5. Bestimmung der Metalle. — Bei der Bestimmung der Metalle verascht man die organische Substanz. Bleibt das Metall, wie dies beim Gold, Platin und Silber der Fall ist, rein zurück, so reicht aus, dasselbe zu wiegen. Ist das Metall als Oxyd oder Carbonat

vorhanden, so bestimmt man es nach den in der Mineralanalyse gebräuchlichen quantitativen Methoden, deren weitere Auseinandersetzung hier nicht am Platze ist.

Eudiometrische Analyse. Man könnte die Gase nach den bereits beschriebenen Methoden analysiren, indem man ein genau abgemessenes Volum eines Gases von bekanntem specifischem Gewicht durch eine Verbrennungsröhre leitet.

In allen Fällen jedoch, wo die Gase nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, ist es bequemer, ihre Zusammensetzung mit Hülfe des Eudiometers zu bestimmen. Man kann sich desselben Apparats auch zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts gasförmiger sauerstoffhaltiger Verbindungen bedienen.

Wie bereits in dem unorganischen Theil des Lehrbuchs bemerkt wurde, lässt sich die atmosphärische Luft und das aus der Zersetzung des Ammoniakgases durch den elektrischen Funken erhaltene Gasgemenge durch das Eudiometer in seiner Zusammensetzung ermitteln.

Die Analyse der verschiedenen in das Gebiet der organischen Chemie gehörenden Gase bietet eine Schwierigkeit mehr. Diese Gase sind nicht mehr blosse Gemenge, sondern Verbindungen, in welchen die verschiedenen Elemente unter Condensation vereinigt sind.

Wir führen beispielsweise die Analyse eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs an.

Man führt in das Eudiometer ein gemessenes Volum V des zu untersuchenden Gases ein und setzt diesem ein Volum V′ Sauerstoff hinzu, wobei letzterer im Ueberschuss vorhanden sein muss. Das Volum des Gasgemenges ist dann $V + V'$.

Dann lässt man durch das Gemenge einen elektrischen Funken schlagen. Der Kohlenwasserstoff wird verbrannt und es entsteht Wasser und Kohlensäureanhydrid. Da das Wasser sich verdichtet, so besteht das zurückbleibende Gasvolum nur aus Kohlensäureanhydrid und dem Ueberschuss an zugesetztem Sauerstoff. Man misst dieses Volum, welches wir V'' nennen wollen, und absorbirt das Kohlensäureanhydrid durch Kaliumhydrat. Nennen wir V''' das Volum nach der Absorption, so drückt $V'' - V'''$ das absorbirte Kohlensäureanhydrid aus.

Das zurückbleibende Gas ist reiner Sauerstoff. Um sich hiervon zu überzeugen, führt man einen Ueberschuss von Wasserstoff in das Eudiometer ein und lässt einen elektrischen Funken durchschlagen. Die Volumverminderung stellt das gebildete Wasser und folglich den verschwundenen Sauerstoff dar, dessen Volum wir mit V'''' bezeichnen.

Bekanntlich ist im Kohlensäureanhydrid ein demselben g[illegible] Volum Sauerstoff enthalten. Der Sauerstoff, der zur Bildung durch den Versuch gefundenen Kohlensäureanhydrids verbraucht w[illegible] nahm demnach ein Volum V″—V‴ ein. Zählt man dieses zu V hinzu und zieht von der Summe das Volum des ursprünglich vo[illegible] denen Sauerstoffs V′ ab, so ergiebt die Differenz die zur Bildung Wassers verbrauchte Sauerstoffmenge. Man hat jetzt dieses V[illegible] zu verdoppeln, um die in der Substanz vorhandene Wasserstoffm[illegible] zu erfahren.

Da man das spec. Gew. des Kohlensäureanhydrids, des Wa[illegible] stoffs und der analysirten Substanz kennt, lässt sich jetzt die p[illegible] zentische Zusammensetzung der Substanz dem Gewicht nach rechnen.

Wäre die Verbindung sauerstoffhaltig gewesen, so hätte [illegible] vermittelst des Eudiometers zwar noch die in ihr enthaltene Koh[illegible] stoffmenge bestimmen können, eine Wasserstoffbestimmung ist [illegible] aber nicht mehr thunlich. Hierzu müsste die Menge des verbra[illegible] ten Sauerstoffs bekannt sein, was unmöglich ist, da man die Me[illegible] des in der Substanz enthaltenen Sauerstoffs nicht kennt.

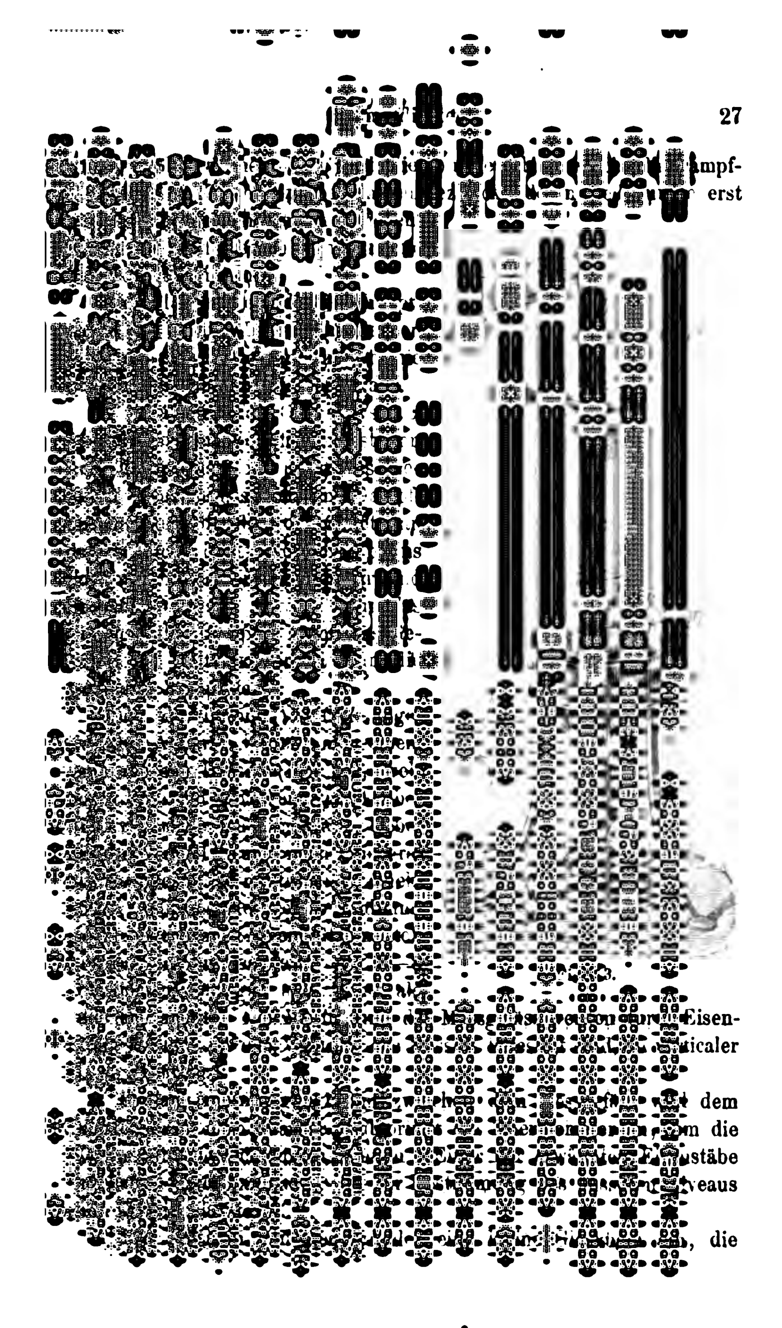
Immerhin zeigt die eudiometrische Analyse in einem solchen F[illegible] die Gegenwart des Sauerstoffs an, denn stellt man den Versuch an, wie bei einem Kohlenwasserstoff und berechnet die Zusammen setzung dem Gewicht nach, so findet man Kohlenstoff und Was[illegible] stoffmengen, deren Summe geringer als die Gewichtsmenge der an[illegible] wandten Substanz sein würden.

Die Substanzen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten, lassen sich vollständig auf eudiometrischem Wege ana lysiren.

Dampfdichten.

Die Dampfdichte eines Körpers ist das Verhältniss, welches zwischen dem Gewicht eines Volums seines Dampfes und dem eines gleichen Volums Luft unter gleichem Druck und gleichen Temperaturverhältnissen besteht.

Zur Bestimmung der Dampfdichten giebt es mehrere Methoden: zunächst erläutern wir hier die von Gay-Lussac und die von Du-



vollständig mit dem Körper angefüllt ist, dessen Dampfdichte man bestimmen will, und welche erst leer und dann gefüllt gewogen wurde, so dass man das Gewicht der eingeschlossenen Flüssigkeit kennt. Dann erhitzt man das Quecksilber, die Hitze theilt sich dem Messcylinder und dem Wasser mit. Durch die Ausdehnung der Flüssigkeit im Innern der Kugel platzt diese, die Flüssigkeit geht in Dampf über und treibt das Quecksilber nach unten. Ist die Gesammtmenge der Substanz in Dampf übergegangen und besitzt das Wasser die Temperatur, bei welcher man die Bestimmung machen will, so notirt man diese Temperatur und liest auf dem Cylinder das vom Dampf eingenommene Volum ab. Ausserdem ist der Druck zu bestimmen, unter welchem sich der Dampf befindet. Dieser Druck ist gleich dem Barometerdruck minus der Höhe der in dem Messcylinder befindlichen Quecksilbersäule. Man braucht also zur Bestimmung des Drucks nur noch den äusseren Barometerstand abzulesen und die Höhe der im Messcylinder stehenden Quecksilbersäule zu messen.

Um letzteres zu thun, lässt man die untere Spitze der Nadel genau das Niveau des Quecksilbers berühren und bestimmt dann vermittelst eines Kathetometers die verticale Distanz zwischen der oberen Spitze der Nadel und dem Niveau des Quecksilbers im Messcylinder. Zählt man zu der erhaltenen Zahl die im Voraus bekannte Länge der Nadel hinzu, so erhält man die Höhe der zu bestimmenden Quecksilbersäule. Man hat also das Gewicht P eines bekannten Volums Dampf bei bekanntem Druck und bekannter Temperatur. Das Gewicht P' von einem gleichen Volum Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur wird durch die Formel

$$P' = 0.0012932 \times \frac{V(H-h)}{760(1+0.00367\,t)}$$

ausgedrückt, in welcher V das Dampfvolum, H den Barometerstand, h die Höhe des Quecksilbers im Messcylinder und 0.0012932 das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft von 0^0 und $760^{mm.}$ Druck bedeutet.

Der Quotient von P durch P' ist die gesuchte Dampfdichte.

Handelt es sich darum, eine Dampfdichte bei einer 100^0 überschreitenden Temperatur zu bestimmen, so müsste man das Wasser durch ein möglichst durchsichtiges Oel, besser noch durch geschmolzenes Paraffin ersetzen. Unter derartigen Bedingungen liegt aber eine Fehlerquelle in der Spannung der Quecksilberdämpfe, so dass man in einem solchen Fall vortheilhafter nach der Methode von Dumas arbeitet. Indessen kann man diese Fehlerquelle vermeiden, indem

nan bei der Berechnung die Spannung der Quecksilberdämpfe mit erücksichtigt. Die Spannkräfte sind von Regnault für verschieene Temperaturen mit grosser Genauigkeit bestimmt worden.

Methode von Dumas. — Nach dieser Methode misst man nicht as Volum des Dampfes einer bekannten Gewichtsmenge Flüssigkeit, ondern bestimmt das Gewicht des in einem Gefäss on bekanntem Inhalt enthaltenen Dampfes. Man immt zu diesem Zwecke einen Glasballon, waschst nd trocknet ihn sorgfältig und zieht seinen Hals or der Lampe so aus, wie dies durch Fig. 14 darestellt ist. Dann wiegt man den Ballon und notirt gleicher Zeit die Temperatur der Waage und n Barometerstand im Augenblick der Wägung. sei das Gewicht des Ballons, H die Barometerhe, t die Temperatur.

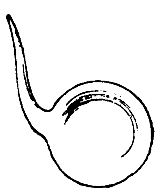


Fig. 14.

Durch Erwärmen und nachheriges Erkaltenlassen des Ballons sst man diesen etwa 5—12 Gramm der zu untersuchenden Subanz aufsaugen und bringt ihn dann ein Oelbad, in welchem man ihn mit ülfe des in Fig. 15 dargestellten Aparats befestigt. Entwickeln sich aus lem Ballon keine Dämpfe mehr, mit anleren Worten: ist die ganze Menge der 'lüssigkeit in Dampfform übergegangen nd zeigt das Thermometer die Tempetur an, bei welcher man die Dampfchtebestimmung machen will, regulirt n das Feuer so, dass man eine conte Temperatur behält, bläst die Spitze Ballons vermittelst des Löthrohrs zu notirt gleichzeitig den Barometerd und die Temperatur des Bades. terer sei H′, letztere T.

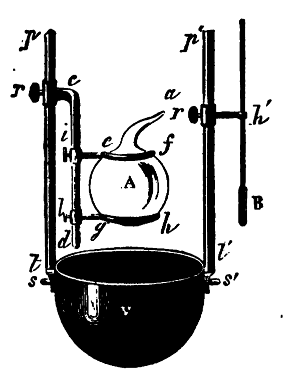


Fig. 15.

Dann nimmt man den Ballon aus dem Oel heraus, reinigt ihn rgfältig, wascht ihn mit Aether und wiegt ihn; sein Gewicht sei P′.

Dann bringt man die Spitze des Ballons unter Quecksilber und richt sie ab. Im Innern des Ballons ist in Folge des nun condenirten Dampfes ein luftleerer Raum, das Quecksilber steigt hinein und erfüllt ihn. Hierauf giesst man das Quecksilber in ein graduirtes Gefäss und misst sein Volum. Es sei dieses V.

Für den Fall, dass die Luft nicht ganz ausgetrieben ist, muss man die zurückgebliebene Luft in einem kleinen graduirten Gefäss auffangen und deren Volum bestimmen.

Mit Hülfe dieser verschiedenen Daten lässt sich die gesuchte Dampfdichte bestimmen. Das Gewicht P des lufterfüllten Ballons ist gleich dem Gewicht des Glases π plus dem Gewicht der in ihm enthaltenen Luft p. Es ist also:

$$P = \pi + p$$

das Gewicht P' des Ballons bei der zweiten Wägung ist gleich dem Gewicht des Glases π plus dem Gewicht des in ihm enthaltenen Dampfes p'. Man hat also die Gleichung:

$$P' = \pi + p'.$$

Nach diesen beiden Gleichungen ist:

$$P' - P + p = p'.$$

Es ist nämlich $P' = \pi + p'$ und $P = \pi + p$. Addirt man p zu $\pi + p'$ und p' zu $\pi + p$, so erhält man die Gleichung $\pi + p' + p = \pi + p + p'$. Substituirt man nun für $\pi + p'$ seinen Werth P' und $\pi + p$ durch seinen Werth P, so erhält man $P' + p = P + p'$, woraus sich $P' - P + p = p'$ ergiebt.

Aus dieser Gleichung ersieht man, dass man das Gewicht eines dem Volum des Ballons gleichen Luftvolums zur Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung hinzufügen muss, um das Gewicht des Dampfes zu erhalten. Es ist also das Gewicht dieses Luftvolums zu berechnen.

Bekannt ist das Volum V des Ballons bei t^0, der Druck H, unter welchem die erste Wägung ausgeführt wurde und der Ausdehnungs-Coefficient der Luft. Man erhält demnach das Gewicht p der im Ballon enthaltenen Luft durch die Formel:

$$p = \frac{VH}{760\,(1 + 0.00367\,t)} \times 0.0012932$$

Nachdem das Gewicht des Dampfes in der Art ermittelt ist, hat man das Gewicht eines Volums Luft zu berechnen, welches dem vom Dampf beim Schliessen des Ballons eingenommenen Volum gleich ist.

Sei K der Ausdehnungs-Coefficient des Glases, so ist das Volum des Ballons bei T^0 gleich $V(1 + KT)$. Wenn man dem Unterschied der Temperatur zwischen 0 und t^0 nicht Rechnung trägt, ist das Volum des Dampfes ebenfalls $V(1 + KT)$.

Dieses Volum ist auf normalen Barometerstand und Temperatur reducirt:

$$V(1+KT)\frac{H'}{760(1+0.00367\,T)}$$

und das Gewicht eines gleichen Luftvolums bei derselben Temperatur und demselben Druck:

$$V(1+KT)\frac{H'}{760(1+0.00367\,T)}\cdot 0.0012932.$$

Die Dampfdichte der Substanz wird demnach durch die Formel:

$$\frac{P'-P+\frac{VH.0.0012932}{760(1+0.00367\,t)}}{V(1+KT)\frac{H'0.0012932}{760(1+0.00367\,T)}}\cdot$$

ausgedrückt.

Bis jetzt haben wir die Annahme gemacht, dass der Apparat vollständig luftfrei gewesen sei. War dies nicht der Fall, so hat man zu verfahren, als ob der Ballon um so viel kleiner gewesen wäre, als das zurückgebliebene Luftvolum beträgt. Bezeichnen wir dieses Volum mit v und sein Gewicht mit m, so ergiebt sich die Formel:

$$m=0.0012932.v\frac{H''}{760(1+0.00367\,t'')}$$

wobei man mit H'' und t'' die Temperatur und den Druck in dem Augenblick bezeichnet, wo das Volum v gemessen wurde.

Das Gewicht des im Ballon im Augenblick des Zuschmelzens enthaltenen Dampfes beträgt:

$$P'-P+p-m.$$

Andrerseits betrug das Volum der im Augenblick des Zuschmelzens unter dem Druck H' und der Temperatur T im Ballon enthaltenen Luft

$$v'=v\frac{H''(1+0.00367t'')}{H'(1+0.00367\,T)}.$$

Das Dampfvolum muss also um v' vermindert werden und beträgt:

$$[V(1+KT)-v']\frac{H'}{760(1+0.00367\,T)}.$$

Da das Gewicht eines gleichen Luftvolums unter denselben Druck- und Temperaturbedingungen

$$[V(1+KT)-v']\frac{H'}{760(1+0.00367T)}.0.0012932$$

ist, so ergiebt sich die gesuchte Dampfdichte zu:

$$\frac{P'-P+p-m}{0.0012932\,[V(1+KT)-v']\frac{H'}{760(1+0.00367\,T)}}$$

Die Temperatur T, die man mit dem Quecksilberthermometer beobachtet hat, ist stets auf die Temperatur des Luftthermometers zurückzuführen, da man sich entgegengesetzten Falles bei hohen Temperaturen grossen Irrthümern aussetzen würde.

In folgender von **Regnault** aufgestellten Tabelle setzen wir die Temperaturen des Quecksilberthermometers und die ihnen entsprechenden des Luftthermometers gegenüber.

Temperaturen des Quecksilber-thermometers.	Temperaturen des Luftthermometers, die den Temperaturen des Quecksilberthermometers entsprechen, wenn dasselbe besteht aus:	
	Krystallglas.	gewöhnl. Glas.
100	100.00	100.00
110	109.95	110.02
120	119.88	120.05
130	129 80	130.09
140	139.73	140.15
150	149.60	150.20
160	159 49	160.26
170	169.36	170.32
180	179.21	180.37
190	189.01	190.37
200	198.78	200.30
210	208.51	210.25
220	218.23	220.20
230	227.91	230.15
240	237.55	240.10
250	247.13	249.95
260	256.76	259.80
270	266.27	269.63
280	275.77	269.49

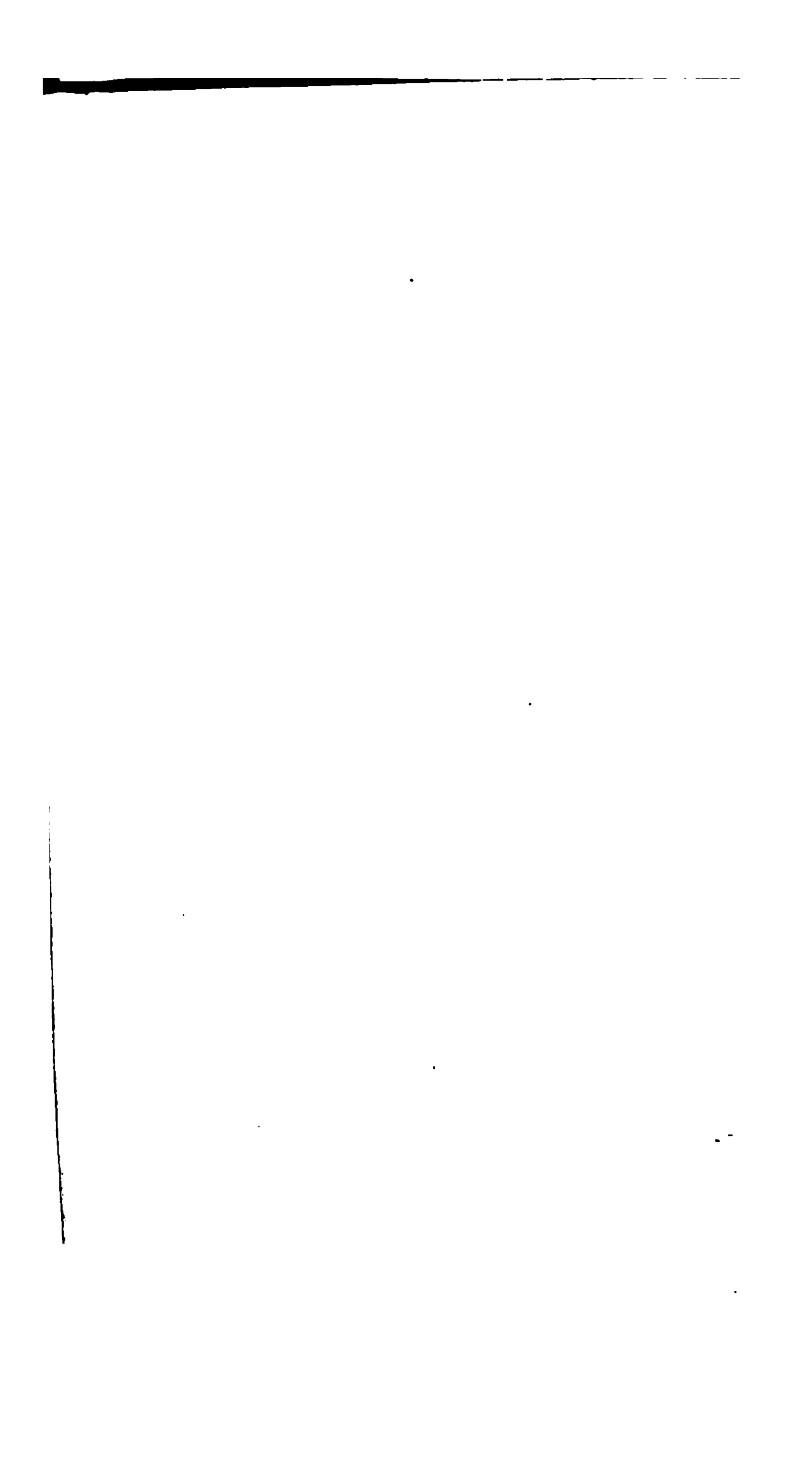
Methode nach Deville. Wir geben von dieser Methode keine ausführlichere Beschreibung, indem wir nur auf die Original-Abhandlung verweisen.*) Sie ist eine Modification der Methode von **Dumas**, indem der Ballon aus Porzellan und nicht aus Glas ist und mit Hülfe des Knallgasgebläses nach Beendigung des Versuchs geschlossen wird.

Ausserdem bringt man nach dieser Methode den Ballon in den Dampf eines Körpers von bekanntem und sehr constantem Siedepunkt. **Deville** bedient sich zu diesem Zwecke des Quecksilberdampfes, welcher bei 350° siedet, des Schwefeldampfes bei 440°, des Dampfes von Cadmium bei 860° und von Zink bei 1040°. Auf diese Weise hat man die

*) Annales de Chimie et de Physique, t. LVII, p. 257.

r

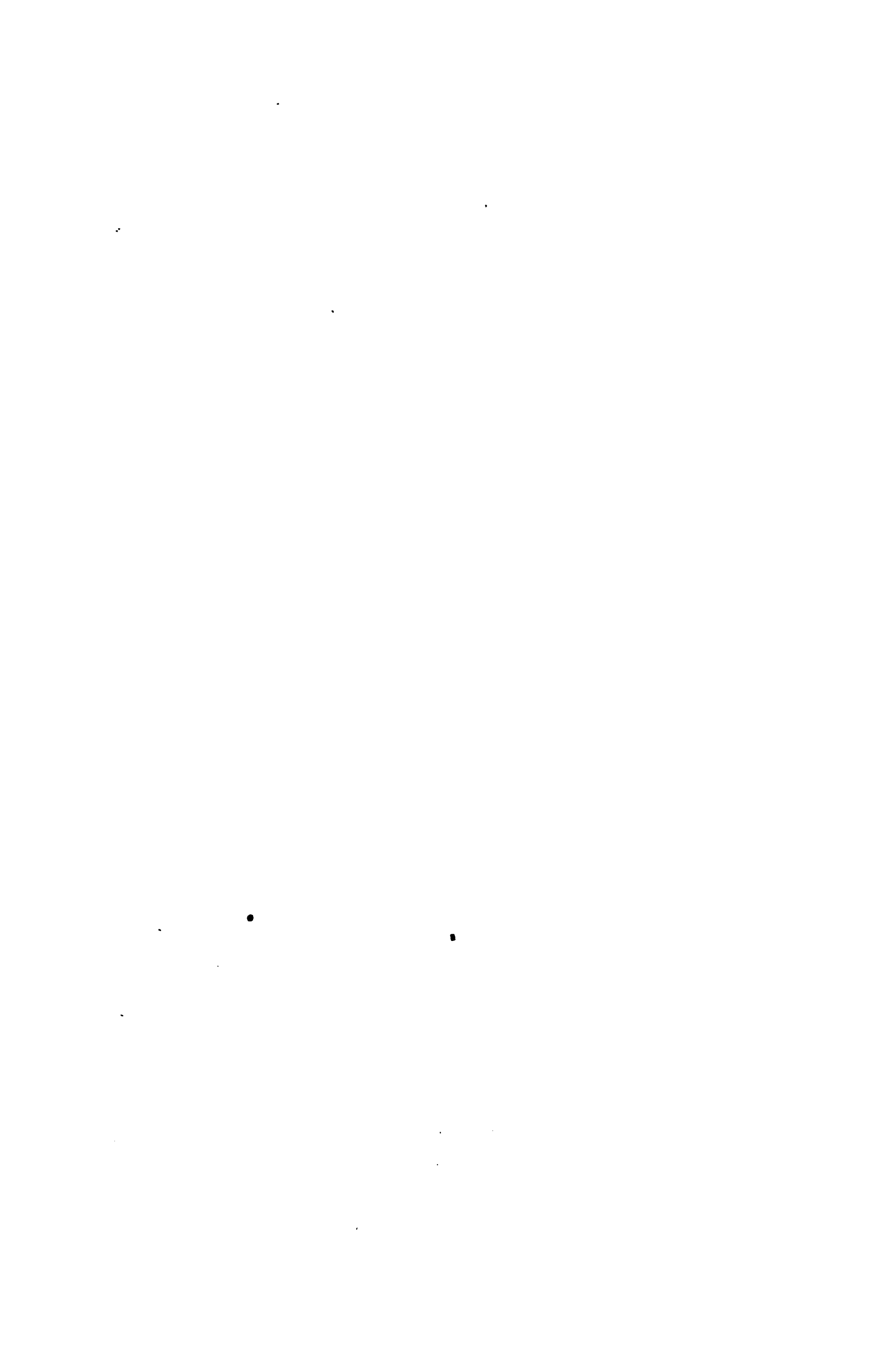
$\overset{\text{I}}{C}$	$\overset{\text{VI}}{C_nH_{2n-12}}$	$\overset{\text{IV}}{C_nH_{2n-12}}$	$\overset{\text{II}}{C_nH_{2n-12}}$	$\overset{\text{O}}{C_nH_{2n-12}}$	. .
. . . .					
. . . .					
. . . .					
. . . .					
. . . .					
C					
$\overset{\text{I}}{C}$	$\overset{\text{VI}}{C_7H_2}$	$\overset{\text{IV}}{C_7H_2}$	$\overset{\text{II}}{C_7H_2}$	$\overset{\text{O}}{C_7H_2}$	. . .
$\overset{\text{I}}{C}$	$\overset{\text{VI}}{C_8H_4}$	$\overset{\text{IV}}{C_8H_4}$	$\overset{\text{II}}{C_8H_4}$	$\overset{\text{O}}{C_8H_4}$	. . .
$\overset{\text{I}}{C}$	$\overset{\text{VI}}{C_9H_6}$	$\overset{\text{IV}}{C_9H_6}$	$\overset{\text{II}}{C_9H_6}$	$\overset{\text{O}}{C_9H_6}$	. . .
$\overset{\text{I}}{C}$	$\overset{\text{VI}}{C_{10}H_8}$	$\overset{\text{IV}}{C_{10}H_8}$	$\overset{\text{II}}{C_{10}H_8}$	$\overset{\text{O}}{C_{10}H_8}$	. . .
$\overset{\text{III}}{C}$	$\overset{\text{VI}}{C_{11}H_{10}}$	$\overset{\text{IV}}{C_{11}H_{10}}$	$\overset{\text{II}}{C_{11}H_{10}}$	$\overset{\text{O}}{C_{11}H_{10}}$	. . .
$\overset{\text{III}}{C}$	$\overset{\text{VI}}{C_{12}H_{12}}$	$\overset{\text{IV}}{C_{12}H_{12}}$	$\overset{\text{II}}{C_{12}H_{12}}$	$\overset{\text{O}}{C_{12}H_{12}}$	. . .
$\overset{\text{III}}{C}$	$\overset{\text{VI}}{C_{13}H_{14}}$	$\overset{\text{IV}}{C_{13}H_{14}}$	$\overset{\text{II}}{C_{13}H_{14}}$	$\overset{\text{O}}{C_{13}H_{14}}$	. . .
	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	











Temperatur nicht jedesmal zu bestimmen, was unter den obwaltenden Verhältnissen von grosser Schwierigkeit sein würde. Arbeitet man mit Schwefel- oder Quecksilberdampf, so lassen sich auch Glasballons anwenden. Stellt man den Versuch dagegen mit Cadmium oder Zink an, so sind Porzellanballons unumgänglich nothwendig, da bei 860° das Glas schon sehr weich ist.

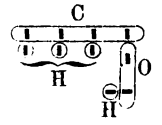
Die Methode von Bunsen zur Dampfdichtebestimmung, sowie die vor ganz kurzer Zeit von Hofmann angegebene, findet sich im Anhange näher beschrieben.

Organische Reihen.

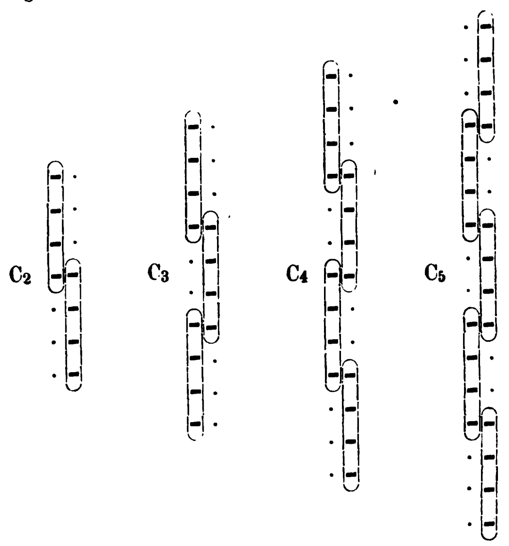
Längere Zeit hindurch classificirte man die organischen Verbindungen unter Bezugnahme auf ihre Eigenschaften in Säuren, Basen, fette Körper etc. Später entdeckte man zwischen scheinbar sehr unähnlichen Körpern gewisse Aehnlichkeitsbeziehungen, und wurde dadurch in den Stand gesetzt, eine Classification in Reihen aufzustellen. Die Entdeckungen der letzten 10 Jahre haben diese Classification in ein System zu bringen gestattet und die Mittel an die Hand gegeben, darzuthun, wie man dieselben theoretisch aus der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs ableiten kann.

Der Kohlenstoff ist vieratomig, d. h. ein Atom Kohlenstoff kann sich höchstens mit vier Atomen Wasserstoff verbinden. Der Kohlenwasserstoff CH_4 ist demnach derjenige, der die grösstmöglichste Menge von Wasserstoff enthält. Er kann sich direkt nicht weiter mit einatomigen Körpern verbinden; alle Umänderungen, die er mit derartigen Körpern erleidet, sind Substitutionserscheinungen. Alle mit ähnlichen Eigenschaften begabten Kohlenwasserstoffe nennt man gesättigt.*)

*) Die vielatomigen Radikale können sich zu solchen Kohlenwasserstoffen hinzuaddiren, diese Addition ist aber im Grunde genommen nur eine Substitution. Ein zweiatomiges Atom substituirt sich z. B. mit einem einzigen seiner Attractionscentren für ein Atom Wasserstoff; das andere freigebliebene Attractionscentrum vereinigt sich mit dem ausgetretenen Wasserstoff, wie in folgender Zeichnung angedeutet ist, wo C ein vieratomiges Kohlenstoffatom, O ein zweiatomiges Sauerstoffatom, H ein einatomiges Wasserstoffatom darstellt.



Das Gas CH_4 ist nicht der einzig mögliche gesättigte Kohlenwasserstoff. 2, 3, 4, ... *n* Kohlenstoffatome können sich zum Theil gegenseitig sättigen, und die Gruppen C_2, C_3, C_4, ... C_n bedürfen, um vollständig gesättigt zu werden, nur noch einer Zahl von Wasserstoffatomen, die geringer ist als die, welche die verschiedenen in den Gruppen vorhandenen Kohlenstoffatome einzeln zu ihrer Sättigung bedurften: Zwei Atome tauschen, um sich vereinigen zu können, wenigstens zwei Atomigkeiten aus; die Gruppe C_2 bedarf desshalb zu ihrer Sättigung nur noch 6H. Bei der Gruppe C_3 ist die Zahl der verlorenen Atomigkeiten = 4, die Gruppe C_3 ist desshalb nur achtatomig. Allgemein gesagt, verlieren *n* Kohlenstoffatome bei ihrer Vereinigung wenigstens eine Zahl von Atomigkeiten, die dargestellt wird durch die verdoppelte Zahl der Atome weniger 2. Dies wird aus den folgenden Figuren ersichtlich, wo die Gruppen C_2, C_3, C_4, C_5 unter sich 2, 4, 6, 8 Atomigkeiten austauschen.



Wenn nun die Kohlenstoffatome bei ihrer Vereinigung unter sich nichts von ihrer Verbindungsfähigkeit verlören, so würden diese Gruppen zu ihrer Sättigung viermal so viel Wasserstoffatome bedürfen, als Kohlenstoffatome da sind; da sie aber von ihrer Sättigungscapacität einen, allgemein durch $2n-2$ ausgedrückten Bruchtheil verlieren, so

wird die zu ihrer Sättigung nöthige Wasserstoffmenge durch die Zahl $4n-(2n-2)=4n-2n+2=2n+2$ ausgedrückt.

Man kann also die Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{18}, C_9H_{20}, $C_{10}H_{22}$ etc. als gesättigt betrachten, sie enthalten so viel Wasserstoff, als sie enthalten können.

Die Formeln dieser Kohlenwasserstoffe sind alle unter sich durch die constante Zahl CH_2 unterschieden:

$$CH_4+CH_2=C_2H_6;\ C_2H_6+CH_2=C_3H_8 \ldots\ \text{etc.}$$

Ausserdem haben alle diese Kohlenwasserstoffe dasselbe chemische Verhalten. Unter dem Einfluss derselben Agentien erleiden sie dieselben Umwandlungen und man bemerkt auch in ihren physikalischen Eigenschaften regelmässige Unterschiede, gerade wie man einen constanten Unterschied in ihrer Zusammensetzung beobachtet.

Körper, die dieselben chemischen Funktionen haben und eine Reihe bilden, in welcher jedes Glied von dem vorhergehenden und folgenden durch CH_2 wenigstens unterschieden ist, bezeichnet man als homologe Körper. Eine von derartigen Körpern gebildete Reihe nennt man eine homologe Reihe. Wir leiten also zunächst aus der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs die Existenz einer homologen Reihe von gesättigten Kohlenwasserstoffen ab, deren sämmtliche Glieder der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} entsprechen.

Ferner wissen wir, dass jede gesättigte Verbindung der Reihe nach 1, 2, 3 *n* Moleküle der in ihr enthaltenen Elemente unter Bildung von nicht gesättigten Verbindungen verlieren kann.

Jeder der in der vorhergehenden Reihe angeführten Kohlenwasserstoffe kann folglich 2 Atome Wasserstoff verlieren, indem ein neuer abgeleiteter, an Wasserstoff weniger als der ursprüngliche reicher Kohlenwasserstoff entsteht.

Aus	CH_4	wird	demnach	CH_2;	aus	C_7H_{16}	wird	C_7H_{14};
„	C_2H_6	„	„	C_2H_4;	„	C_8H_{18}	„	C_8H_{16};
„	C_3H_8	„	„	C_3H_6;	„	C_9H_{20}	„	C_9H_{18};
„	C_4H_{10}	„	„	C_4H_8;	„	$C_{10}H_{22}$	„	$C_{10}H_{20}$;
„	C_5H_{12}	„	„	C_5H_{10};		. . .		. . .
„	C_6H_{14}	„	„	C_6H_{12};		. . .		. . .

Die Kohlenwasserstoffe CH_2, C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_7H_{14}, C_8H_{16}, C_9H_{18}, $C_{10}H_{20}$ ... etc. bieten gleichfalls in ihrer Zusammensetzung eine Beziehung, die derjenigen ähnlich ist, welche zwischen denen besteht, aus denen sie entstanden sind. Es sind also ebenfalls homologe Körper und ihre Gesammtheit bildet eine zweite homologe

Reihe, deren verschiedene Glieder durch die allgemeine Formel CnH_{2n} ausgedrückt werden können.

Der Kohlenwasserstoff CH_2 kann keinen weiteren Wasserstoff verlieren, ohne zu Kohlenstoff zu werden. Die folgenden Kohlenwasserstoffe können dagegen weiter H_2 abgeben, wo alsdann die Verbindungen:

$$C_2H_2, C_3H_4, C_4H_6, C_5H_8, C_6H_{10}, C_7H_{12}, C_8H_{14}, C_9H_{16}, C_{10}H_{18}$$

entstehen, die eine dritte homologe, durch die allgemeine Formel CnH_{2n-2} ausdrückbare Reihe bilden.

Entzieht man weiter dem Kohlenwasserstoff in der dritten Reihe Wasserstoff, so erhält man eine vierte Reihe; von dieser ausgehend eine fünfte, weiter eine sechste u. s. f.

Die Gesammtheit dieser Reihen bildet eine grosse neue Reihe, welche dieselben alle in sich schliesst. Diese Reihe von einer neuen Ordnung, deren jedes Glied aus einer homologen Reihe besteht, nennt man isologe Reihe. Das Prinzip, auf welches sie begründet ist, besteht darin, dass der allgemeine Ausdruck, durch welchen jede der in ihr enthaltenen homologen Reihen bezeichnet wird, von dem der vorhergehenden homologen Reihe durch ein Weniger von H_2 und von dem der folgenden homologen Reihe durch ein Mehr von H_2 unterschieden ist. In der That bilden die allgemeinen Ausdrücke folgende Reihe:

$$CnH_{2n+2},\ CnH_n,\ CnH_{2n-2},\ CnH_{2n-4},\ CnH_{2n-6},\ CnH_{2n-8},\ CnH_{2n-10},\ CnH_{2n-12} \text{ etc.}$$

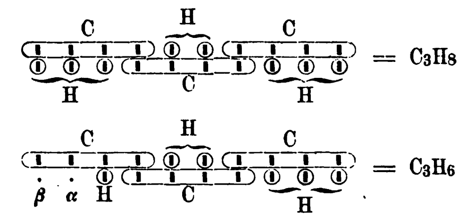
Jedes Glied einer homologen Reihe bietet in Bezug auf das correspondirende Glied der anderen homologen Reihen dieselben Beziehungen, die sich bei den allgemeinen Ausdrücken dieser Reihen zeigen, indem sie unter sich durch ein oder mehrere H_2 mehr oder weniger unterschieden sind. Körper mit derartigen Beziehungen nennt man isologe Körper.

Bis jetzt haben wir vorausgesetzt, dass jede homologe Reihe einfach ist, d. h. dass jede der vorher erwähnten Formeln nur auf einen einzigen Kohlenwasserstoff Anwendung findet. In der That verhält sich dieses aber nicht so.

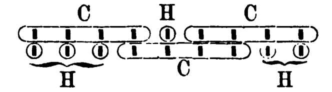
Wir haben im Laufe der vorhergegangenen Entwickelungen gezeigt, dass jedem gesättigten Kohlenwasserstoff von der allgemeinen Formel CnH_{2n+2} eine grosse Anzahl von nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechen, die je nach ihren Beziehungen zu den ersteren als 2, 3, 4 oder 6atomige Radikale auftreten müssen.

Betrachten wir für den Augenblick die gesättigte Reihe C_nH_{2n+2} und die ihr zunächst stehende C_nH_{2n}, oder nehmen wir, zum klareren Verständniss, in diesen Reihen zwei Kohlenwasserstoffe, welche dieselbe Menge Kohlenstoff enthalten, z. B. die Verbindungen C_3H_8 und C_3H_6.

Es ist klar, dass C_3H_6 eine Constitution haben kann, die der von C_3H_8 analog ist, mit dem Unterschiede, dass die zwei Wasserstoffatome, welche die Verbindung C_3H_8 vollenden, bei der Verbindung C_3H_6 nicht mehr auftreten und folglich zwei Attractionscentren leer lassen, wie aus den folgenden Figuren ersichtlich wird:



Die Buchstaben C deuten die Kohlenstoffatome, die Buchstaben H die Wasserstoffatome, und die griechischen Buchstaben α und β die in dem Kohlenwasserstoff C_3H_6 freigebliebenen Attractionscentren an. Es wäre aber ebensowohl möglich, dass die drei Kohlenstoffatome, in der Constitution der Verbindung C_3H_6 mehr übereinander treten, wodurch mehr als vier Atomigkeiten verloren gingen, da die Zahl 4 nur die geringste Zahl von Atomigkeiten, die verloren gehen können, ausdrückt. Auf diese Weise könnte die Verbindung C_3H_6 die Form:

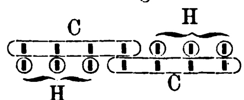


haben und dann kein einziges freies Attractionscentrum mehr besitzen. Es lassen sich desshalb theoretisch zwei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_3H_6 voraussetzen, von denen der eine gesättigt ist, während der andere als Derivat des Kohlenwasserstoffs C_3H_8 als zweiatomiges Radikal auftritt. Die von uns in Beziehung auf den Körper C_3H_6 angestellten Untersuchungen finden gleichfalls auf alle seine Homologen Anwendung; wir können desshalb sagen, dass, während jedes Glied vom Gesichtspunkte der Sättigung in der Reihe C_nH_{2n+2} betrachtet, einfach ist, jedes Glied der Reihe C_nH_{2n} doppelt existiren kann.

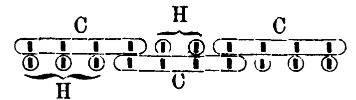
Betrachten wir in ähnlicher Weise die Reihe C_nH_{2n-2}, so finden wir, dass bei jedem Gliede drei Isomerien möglich sind, von denen die eine sich durch Abspaltung von H_4 aus dem entsprechenden Gliede der ersten Reihe ableiten lässt und als vieratomiges Radikal auftritt, während die zweite, aus dem entsprechenden Gliede der zweiten Reihe abgeleitet, als zweiatomiges Radikal auftritt, die dritte gesättigt ist.

In ähnlicher Weise stellen sich in der vierten Reihe für jedes Glied vier isomere Körper heraus; für die fünfte fünf und allgemein für eine beliebige Reihe so viele isomere Verbingen als die Ordnungsnummer der Reihe beträgt. Eine allgemeine Tabelle der reihenweise geordneten Kohlenwasserstoffe nimmt dann die in der gegenüberstehenden Tabelle angedeutete Form an. Auf dieser Tabelle bedeuten die Striche oder römischen Ziffern die Atomigkeit; das Zeichen 0 bedeutet die Sättigung. Die aus den Unterschieden der Sättigung herrührenden Isomerien, die auf dieser Tabelle aufgezählt werden, sind noch lange nicht die einzig möglichen. Jeder Kohlenwasserstoff, sei er gesättigt oder nicht, kann Isomere von einem dem seinigen gleichen Sättigungsgrade haben und diese sind um so zahlreicher, je mehr Kohlenstoff er enthält. Diese Isomerien erklären sich daraus, dass die Kohlenstoffatome, um unter sich eine gewisse Zahl von Atomigkeiten auszutauschen, sich auf verschiedene Arten gruppiren können.

Nehmen wir die Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_6 und C_3H_8, so sehen wir, dass von denselben keine Isomeren existiren können; der erste enthält nur ein einziges Kohlenstoffatom, die beiden anderen deren zu wenige, um eine verschiedene Anordnung zuzulassen. Man sieht leicht ein, dass zwischen zwei Kohlenstoffatomen, die nur eine Atomigkeit austauschen, nur die Anordnung



möglich ist. Beträgt die Zahl der Kohlenstoffatome 3, so kann man sie sich nur in folgender Weise gruppirt denken:



indem ein Kohlenstoffatom zwei, die beiden anderen eine Atomigkeit verlieren; es sei denn, dass sie mehr über einander rückten und einen

Kohlenwasserstoff bildeten, der weniger Wasserstoff als der von der Formel C_3H_8 enthielt.

Betrachtet man dagegen den Kohlenwasserstoff C_4H_{10}, so ergiebt sich, dass er zwei Isomere haben kann. Damit dieser Kohlenwasserstoff bestehen kann, müssen die vier Kohlenstoffatome im Ganzen sechs Atomigkeiten verlieren. Diese Bedingung kann aber auf zwei verschiedene Arten erfüllt werden:

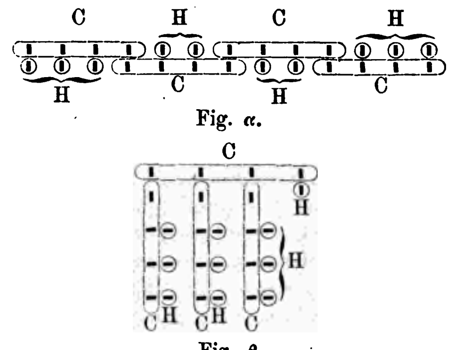


Fig. α.

Fig. β.

indem entweder, wie in Fig. α die vier Atome eine Kette bilden, in welcher jedes der beiden mittleren Atome zwei Atomigkeiten verliert, die beiden äusseren nur eine, oder indem, wie in Fig. β ein Kohlenstoffatom drei Atomigkeiten mit drei anderen Atomen desselben Körpers austauscht, welche letzteren je eine verlieren. Es entstehen demnach die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} u. $C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right.$.

Aus ähnlichen Gründen würden sich für den Kohlenwasserstoff C_5H_{12} drei mögliche Isomeren ergeben, für den C_6H_{14} vier u. s. f.

Geht man demnach von der Atomigkeit des Kohlenstoffs aus, so kann man hieraus die wirklich existirenden oder wenigstens die theoretisch möglichen Kohlenwasserstoffe ableiten, sie sämmtlich homologen Reihen einreihen, die unter sich durch bestimmte Beziehungen verbunden sind und eine grosse isologe Reihe bilden, die alle in sich schliesst.

Bei der näheren Betrachtung der Eigenschaften der in den verschiedenen Reihen auftretenden gesättigten Kohlenwasserstoffe ergiebt sich, dass diese Verbindungen unter Verlust von 1, 2, 3 . . . *n* Atomen

Wasserstoff zu 1, 2, 3 . . . *n* atomigen Radikalen werden. Von diesen Radikalen sind solche von ungerader Atomigkeit die in der Tabelle aufgezählten nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Radikale von paarer Atomigkeit sind nicht darin eingereiht, da sie nicht im Zustande der Freiheit existiren können.

Dem gesättigten Kohlenwasserstoff C_8H_{18} beispielsweise entspricht das einatomige Radikal C_8H_{17}, das zweiatomige C_8H_{16}, das dreiatomige C_8H_{15}, das vieratomige C_8H_{14} etc.

Ferner hat der Versuch gezeigt, dass man in jedem einatomigen Radikal für zwei Wasserstoffatome ein Sauerstoffatom substituiren kann; dass ferner in einem zweiatomigen Radikal für zwei Wasserstoffatome ein Sauerstoffatom, oder für vier Wasserstoff- zwei Sauerstoffatome eintreten können. Dann können weiter in den dreiatomigen Radikalen für 2, 4, 6 Wasserstoffatome 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome eintreten, mit einem Worte, in einem beliebigen Kohlenwasserstoffradikal kann man so oft H_2 durch O substituiren, als die die Atomigkeit des Radikals ausdrückende Zahl beträgt.

Durch eine solche Substitution wird übrigens die Atomigkeit des Radikals unverändert erhalten. Dagegen wird das Radikal in dem Maasse elektronegativer, als Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff tritt. Ein und derselbe gesättigte Kohlenwasserstoff kann also aus sich eine grosse Zahl sauerstoffhaltiger oder sauerstofffreier Radikale entstehen lassen.

So entsprechen z. B. dem Kohlenwasserstoff C_8H_{18} folgende Radikale:

$C_8H_{17}{}'$	$C_8H_{16}{}''$	$C_8H_{15}{}'''$	$C_8H_{14}{}^{IV}$	$C_8H_{13}{}^{V}$	$C_8H_{12}{}^{VI}$
$C_8H_{15}O'$	$C_8H_{14}O''$	$C_8H_{13}O'''$	$C_8H_{12}O^{IV}$	$C_8H_{11}O^{V}$	$C_8H_{10}O^{VI}$
	$C_8H_{12}O_2{}''$	$C_8H_{11}O_2{}'''$	$C_8H_{10}O_2{}^{IV}$	$C_8H_9O_2{}^{V}$	$C_8H_8O_2{}^{VI}$
		$C_8H_9O_3{}'''$	$C_8H_8O_3{}^{IV}$	$C_8H_7O_3{}^{V}$	$C_8H_6O_3{}^{VI}$
			$C_8H_6O_4{}^{IV}$	$C_8H_5O_4{}^{V}$	$C_8H_4O_4{}^{VI}$
				$C_8H_3O_5{}^{V}$	$C_8H_2O_5{}^{VI}$
					$C_8O_6{}^{VI}$

Jedes dieser Radikale kann zur Bildung einer grossen Menge von Verbindungen Veranlassung geben, die sich um dasselbe wie um ein Centrum gruppiren.

Die Gesammtheit von derartigen Verbindungen nennt man die Gruppe, das Radikal, um welches sie sich concentriren, heisst der Kern. Die verschiedenen Kerne ordnen sich weiter, um den Kohlenwasserstoff, von dem sie sich ableiten lassen und den man als fundamentalen Kohlenwasserstoff bezeichnen könnte.

Die Gesammtheit aller Gruppen, die um einen fundamentalen Kohlenwasserstoff rangirt sind, bilden eine heterologe Reihe.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nicht die einzigen, die sich zu heterologen Reihen ordnen lassen. Ein beliebiger, ungesättigter Kohlenwasser kann sich unter bestimmten Bedingungen wie ein gesättigter verhalten. Der einzige Unterschied äussert sich dann in den Eigenschaften der gebildeten Verbindungen, die stets denselben Grad der Sättigung haben als die Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten.

Hieraus ergiebt sich, dass jedem Gliede der ersten homologen Reihe in Bezug auf die Sättigung eine einzige heterologe Reihe entsprechen kann; jedem Gliede der zweiten zwei, jedem Gliede der dritten drei u. s. f.

Die Gesammtheit der verschiedenen heterologen Reihen, deren Glieder unter sich isomer und nur durch den Grad ihrer Sättigung verschieden sind, bildet Reihen einer neuen Ordnung. Derartige Reihen haben bis jetzt noch keinen Namen erhalten; man könnte sie eikologe Reihen nennen. (Naquet.)

So rangirt sich also um jedes Radikal eine Gruppe, deren Kern dieses Radikal ist.

Die verschiedenen Gruppen, die um einen fundamentalen Kohlenwasserstoff gelagert sind, bilden eine heterologe Reihe. Die verschiedenen heterologen Reihen, die von fundamentalen Kohlenwasserstoffen abgeleitet sind, welche in Bezug auf ihre Sättigung isomer sind, bilden eine eikologe Reihe. Die verschiedenen eikologen Reihen, der sämmtliche Glieder unter sich homolog sind, bilden eine homologe Reihe. Die Gesammtheit endlich aller homologen Reihen bildet die grosse isologe Reihe, welche alle in das Gebiet der organischen Chemie gehörigen Körper in sich fasst. Es wurde gesagt, dass die vorhergehenden Reihen alle Körper der organischen Chemie in sich begriffen, obwohl man bis jetzt die Stelle mancher noch nicht weiss. Der Grund dieser Ungewissheit liegt nicht darin, dass derartigen Verbindungen kein Platz in den Reihen zukommt, sondern darin, dass man dieselben bis jetzt nicht erschöpfend genug erforscht hat, um ihnen mit Sicherheit einen Platz anweisen zu können.

Bei weitem nicht alle Körper, welche sich theoretisch aus der reihenweisen Classification vorhersehen lassen, sind bekannt. Drei homologe Reihen nur, die nämlich, deren Kohlenwasserstoffe die allgemeine Formel C_nH_{2n+2}, die von der Formel C_nH_{2n} und die von der Formel C_nH_{2n-6} sind gut untersucht. Von den übrigen Reihen

kennt man nur einzelne Glieder hier und dort, die übrigen sind noch zu entdecken. Dann lässt die Classification ferner eine ungeheure Zahl von Isomeren voraussehen, von denen heut zu Tage nur sehr wenige bekannt sind und deren Entdeckung die Frucht zahlreicher neuer Versuche sein wird.

Es sei ferne behaupten zu wollen, dass alle angedeuteten Körper wirklich möglich seien. Bei den Ausführungen, die uns zur Feststellung ihrer Formeln dienten, haben wir den Gesetzen nicht Rechnung getragen, nach welchen die Beständigkeit der Körper abnimmt, je complicirter ihr Molekül wird, Gesetze, welche die Zahl der wirklich darstellbaren Verbindungen sehr beschränken müssen. Diese Gesetze sind bis jetzt noch nicht bekannt und werden dieses erst werden, wenn zahlreiche Entdeckungen die Reihen vollständiger als bisher ausfüllen. Die heutige Classification ist desshalb nur eine grosse Tabelle, welche die Formeln aller organischen Verbindungen, seien sie möglich oder nicht, algebraisch abgeleitet in sich schliesst; nur die Bekanntschaft mit den Gesetzen, von denen die Beständigkeit der Körper abhängig ist, wird diese Classification vervollständigen, indem sie dieselbe in ihre wahren Schranken zurückweist.

Es ist klar, dass man von der Atomigkeit eines beliebigen Körpers ausgehend, algebraisch die Reihe aller seiner theoretisch möglichen Verbindungen, später, nach Kenntniss der Gesetze der Stabilität der Körper, die Reihe aller seiner wirklich möglichen Verbindungen ableiten könnte.

Da nun die Elemente einerseits nach ihrer Atomigkeit, andererseits nach ihrer elektrischen Polarität classificirt sind, so bildet die Gesammtheit der Chemie eine grosse Reihe.

Da schliesslich in allen diesen Reihen die physikalischen und chemischen Eigenschaften nach möglicherweise zu entdeckenden Gesetzen modificirt werden, so lässt sich schon heute ein Zeitpunkt in der Entwickelung der Chemie vorhersehen, wo man ohne eingehendes Studium der Eigenschaften der verschiedenen Körper bei der blossen Kenntniss der Zahl, Atomigkeit und elektrischen Polarität der Elemente durch eine ganz einfache Berechnung die Formeln, Eigenschaften und die Entstehungsweise aller möglichen Verbindungen feststellen kann. Es ist nicht nöthig, weiter auf die Grossartigkeit einer solchen Auffassung einzugehen.

Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n+2}. Diese Reihe kann nur gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten.

Vorkommen, Darstellung. 1) Viele Kohlenwasserstoffe dieser Reihe kommen natürlich vor. Die Verbindung CH_4, das Sumpfgas oder Grubengas, entwickelt sich in den Sümpfen oder Bergwerken. Andere Verbindungen von den Formeln:

$$C_4H_{10},\ C_5H_{12},\ C_6H_{14},\ C_7H_{16},\ C_8H_{18},\ C_9H_{20},\ C_{10}H_{22},\ C_{11}H_{24},\ C_{12}H_{26},\ C_{13}H_{28},\ C_{14}H_{30},\ C_{15}H_{32} \text{ und } C_{16}H_{34}$$

sind von Cahours und Pelouze durch fractionirte Destillation aus dem amerikanischen Petroleum dargestellt worden; auch haben diese Forscher es ausser Zweifel gestellt, dass der höher als die Verbindung $C_{16}H_{33}$ siedende Theil des Petroleums noch andere, den vorher erwähnten homologe Kohlenwasserstoffe enthält.

2) Diese Kohlenwasserstoffe entstehen ferner, wenn man auf die Säuren von der allgemeinen Formel $C_{n+1}H_{2n+2}O_2$ oder $C_{n+2}H_{2n+2}O_4$ Körper einwirken lässt, die aus diesen Säuren Kohlensäureanhydrid abspalten.

$$C_{n+1}H_{2n+2}O_2 = \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2} + C_nH_{2n+2}$$

$$C_{n+2}H_{2n+2}O_4 = \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{2CO_2} + C_nH_{2n+2}$$

Gewöhnlich erhitzt man diese Säuren mit einem Ueberschuss von Alkali. Hierbei ist zu bemerken, dass bei der Temperatur, bei der man den Versuch anzustellen genöthigt ist, das Kohlensäureanhydrid auf die gebildeten Kohlenwasserstoffe eine oxydirende Wirkung ausübt. Man erhält alsdann nicht selten statt der erwähnten gesättigten Körper in Folge dieser sekundären Reaktion weniger wasserstoffreiche Verbindungen; doch kann man sich des erwähnten Verfahrens mit Vortheil zur Darstellung des Sumpfgases aus Essigsäure, sowie zu der des Hexyl- und Octylwasserstoffs aus der Korksäure und Sebacylsäure bedienen.

$$\underset{\text{Kaliumacetat.}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{KHO} = \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{CK_2O_3} + \underset{\text{Sumpfgas.}}{CH_4}$$

$$\underset{\text{Kaliumsuberat.}}{C_8H_{12}K_2O_4} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2KHO} = \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{2CK_2O_3} + \underset{\text{Hexylwasserstoff}}{C_6H_{14}}$$

$$\underset{\text{Kaliumsebacylat.}}{C_{10}H_{16}K_2O_4} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2KHO} = \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{2CK_2O_3} + \underset{\text{Octylwasserstoff.}}{C_8H_{18}}$$

3) Man erhält dieselben Kohlenwasserstoffe auch durch die gleichzeitige Einwirkung von Zink und Wasser auf die Jodide der correspondirenden Alkoholradikale, diese sind nämlich die gesuchten Kohlenwasserstoffe, in welchen ein Atom Wasserstoff durch Jod ersetzt ist. Dieser Versuch muss in vor der Lampe zugeschmolzenen Glasröhren bei einer Temperatur von etwa 200⁰ angestellt werden.

$$\underset{\text{Aethyljodid.}}{2C_2H_5J} + \underset{\text{Zink.}}{2Zn} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} = \underset{\text{Zinkhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Zinkjodid.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{2C_2H_6}$$

Anstatt die Jodide der Kohlenwasserstoffradikale mit Zink und Wasser zu erhitzen, kann man auch zuerst eine Verbindung dieser Radikale mit Zink (siehe: Metallhaltige organische Verbindungen) darstellen und diese mit Wasser zersetzen.

$$\underset{\text{Zinkæthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Zinkhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{2C_2H_6}$$

4) Diese Kohlenwasserstoffe werden auch aus anderen Kohlenwasserstoffen dargestellt, die zwei Atome Wasserstoff weniger als sie enthalten und von welchen viele durch directe Synthese aus den Elementen dargestellt sind. Um die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} darzustellen, verbindet man diese letzteren mit Brom und erhitzt die gebildete Bromverbindung von der Formel $C_nH_{2n}Br_2$ mit einem Gemenge von Kaliumjodid, Wasser und Kupfer auf 275⁰, wo die Verbindung zersetzt wird, indem theilweise zwar der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} zurückgebildet wird, der andere Theil aber in den Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} übergeht.

5) Einen dieser Kohlenwasserstoffe, das Sumpfgas CH_4, hat man synthetisch durch die gleichzeitige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff auf rothglühendes Kupfer erhalten; hierbei vereinigen sich der frei gewordene Kohlenstoff und Wasserstoff im Status nascendi.

6) Mehrere der Kohlenwasserstoffe hat man dargestellt, indem man Butyrate und Acetate bis zur Rothgluth erhitzte.

7) Diese Körper entstehen auch bei der trocknen Destillation von Boghead- und Kannelkohle oder von Fettkörpern.

8) Durch Destillation von Amylalkohol mit Zinkchlorid hat Wurtz den Amylwasserstoff C_5H_{12} und mehrere seiner Homologen dargestellt. Es bilden sich hierbei gleichzeitig Kohlenwasserstoffe von der Reihe C_nH_{2n} und andere weniger wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe, die noch wenig untersucht sind.

9) Nach einer Entdeckung von Schützenberger entsteht bei der Einwirkung von Bariumsuperoxyd auf Essigsäureanhydrid in der Hitze neben Kohlensäureanhydrid der Kohlenwasserstoff C_2H_6 (Methyl oder Aethylwasserstoff).

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Big) + BaO_2 = Ba''\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right. + 2CO_2 + C_2H_6$$

Essigsäure-anhydrid. Barium-superoxyd. Bariumacetat. Kohlensäure-anhydrid.

Eigenschaften. 1) Alle Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sind gesättigt und können sich daher nicht weiter mit Chlor, Brom oder irgend einem anderen einatomigen Radikal verbinden.

2) Brom oder Chlor wirken auf die erwähnten Körper so ein, dass ihr Wasserstoff sich gegen diese Metalloide austauscht. Von den so erhaltenen Verbindungen können die, welche nur ein einziges Chlor- oder Bromatom enthalten, dieses gegen Hydroxyl OH austauschen, wo dann ein Alkohol entsteht. Wir werden auf die Art und Weise dieser Substitution bei Gelegenheit der Alkohole näher eingehen.

3) Die dreifach gechlorten Produkte scheinen sich durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat in der Bildung einer einbasischen Säure von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ zu zersetzen. Das dreifach gechlorte Sumpfgas, das Chloroform $CHCl_3$ geht unter diesen Bedingungen in Ameisensäure und der dreifach gechlorte Aethylwasserstoff in Essigsäure über.

$$C_nH_{2n-1}Cl_3 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + C_nH_{2n-1}KO_2 + 2H_2O$$

3fach gechlorter Kohlenwasserstoff. Kalium-hydrat. Kalium-chlorid. Kaliumsalz. Wasser.

4) Salpetersäure greift die höheren Glieder dieser Reihe an; es entstehen alsdann Derivate, in welchen der Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs zum Theil durch die Gruppe NO_2 ersetzt ist. So erhält man aus dem Caprylwasserstoff C_8H_{18} die Verbindung $C_8H_{17}NO_2$. Auf die niedrigeren Glieder der Reihe hat die Salpetersäure keinen Ein-

fluss; doch hat man auch von diesen Körpern indirekt Derivate dargestellt, in welchen der Wasserstoff durch das Radikal NO_2 ersetzt ist. Derartige Verbindungen nennt man nitrirte Verbindungen und die Substitution, die ihre Bildung veranlasst, Substitution durch Nitrirung.

Ausgehend von dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10}, der zwei Isomere haben kann, können alle in diese Reihe gehörigen Glieder ebenfalls Isomere haben, und die Zahl dieser möglichen Isomeren nimmt für jedes der Verbindung C_4H_{10} zugefügte Kohlenstoffatom um eine Einheit zu. So wird die Verbindung C_5H_{12} aus 3, C_6H_{14} aus 4, C_7H_{16} aus 5 Isomeren bestehen. Alle diese Isomeren würden selbstverständlich ebenfalls gesättigt sein.

Nomenclatur Für die wirklich bekannten Kohlenwasserstoffe sind verschiedene Nomenclaturen vorgeschlagen worden. Anfangs betrachtete man sie als aus der Vereinigung eines einatomigen Radikals mit Wasserstoff entstanden und bezeichnete sie als die Wasserstoffverbindungen dieser Radikale. Nach dieser Auffassung theilte man dem Sumpfgas CH_4 die Formel CH_3H zu und nannte es Methylwasserstoff. Entsprechend erhält das Gas C_2H_6 die Formel C_2H_5H und wird Aethylwasserstoff genannt.

Später schlug Berthelot vor, ihre Namen mit dem der einbasischen Säure in Einklang zu bringen, die man daraus ableiten kann. Das Sumpfgas heisst demnach Formen, der Aethylwasserstoff Aceten u. s. w.

Später haben Cahours und Pelouze für diese Körper eine Nomenclatur benutzt, welche der ähnlich ist, die von Gerhardt für die davon abgeleiteten einatomigen Kohlenwasserstoffradikale adoptirt wurde; sie haben vorgeschlagen, den Namen von der Zahl der Kohlenstoffatome, die sie enthalten, abhängig zu machen. Das Sumpfgas heisst dann Protylen, der Aethylwasserstoff Deutylen etc.

Wir geben im Folgenden die Formeln von den bekannten Kohlenwasserstoffen mit den Namen, die ihnen in den drei Nomenclaturen entsprechen:

	Namen nach		
	Gerhardt.	Berthelot.	Cahours u. Pelouze.
CH_4.	Methylwasserstoff.	Formen.	Protylen.
C_2H_6.	Aethylwasserstoff.	Aceten.	Deutylen.
C_3H_8.	Propylwasserstoff.	Propionen.	Tritylen.
C_4H_{10}.	Butylwasserstoff.	Butyren.	Tetrylen.
C_5H_{12}.	Amylwasserstoff.	Valeren.	Pentylen.

	Namen nach		
	Gerhardt.	Berthelot.	Cahours u. Pelouze.
C_6H_{14}.	Hexylwasserstoff. . . .	Caproen. . .	Hexylen.
C_7H_{16}.	Heptylwasserstoff. . . .	Oenanthylen. .	Heptylen.
C_8H_{18}.	Octylwasserstoff. . . .	Caprylen. . .	Octylen.
C_9H_{20}.	Nonylwasserstoff. . . .	Pelargonen. . .	Nonylen.
$C_{10}H_{22}$.	Decylwasserstoff. . . .	Ruten. . . .	Decylen.
$C_{11}H_{24}$.	Undecylwasserstoff. . .		Undecylen.
$C_{12}H_{26}$.	Bidecylwasserstoff. . . .	Lauren. . . .	Bidecylen.
$C_{13}H_{28}$.	Tridecylwasserstoff. . .	Cocinen. . . .	Tridecylen.
$C_{14}H_{30}$.	Tetradecylwasserstoff. . .	Myristen. . .	Tetradecylen.
$C_{15}H_{32}$.	Pentadecylwasserstoff. . .	Benen. . . .	Pentadecylen.
$C_{16}H_{34}$.	Hexadecylwasserstoff. . .	Palmiten. . .	Hexadecylen.

Wir bemerken hierbei, dass die von Cahours und Pelouze zur Bezeichnung der Körper C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{18}, C_9H_{20} als Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen vorgeschlagenen Namen von den meisten Chemikern zur Bezeichnung der Kohlenwasserstoffe

C_6H_{12}, C_7H_{14}, C_8H_{16}, C_9H_{18} u. s. w.

gebraucht werden.

An diese schliesst sich die von Hofmann vorgeschlagene schon weit verbreitete Nomenclatur an, in welcher die von Laurent eingehaltene Namenbildung mit dem von Gerhardt vorgeschlagenen Princip verschmolzen ist. Ein Beispiel, die wichtigsten aller Kohlenwasserstoffreihen, die Homologen des Grubengases, versinnliche die Bildung der Namen.

Sämmtliche Glieder dieser Reihe endigen auf an, wobei zur Unterscheidung der Stufenfolge die ersten Silben der lateinischen Zahlwörter vorgesetzt werden, welche die Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome bezeichnen. Hiervon sind die drei ersten Glieder ausgenommen, für welche unterscheidende, den alten Namen entsprechende Benennungen beibehalten werden.

Durch Entfernung eines Wasserstoffatoms hört der Kohlenwasserstoff auf gesättigt zu sein; die zurückbleibende Atomgruppe ist einwerthig geworden. An die Stelle der Endung an tritt nunmehr die Endung yl. Ein zweites Wasserstoffatom tritt aus, die Atomgruppe wird zweiwerthig und endigt nunmehr in en, ein drittes Wasserstoffatom wird ausgeschieden, die Gruppe wird dreiwerthig und endigt in enyl. Mit der Entfernung eines vierten und fünften Atoms Wasserstoff steigt die Werthigkeit der rückständigen Gruppe

noch mehr, sie wird vier- und fünfwerthig und erhält nunmehr die Endungen in und inyl u. s. f.

So entstehen folgende Namen:

Methan	$(CH_4)^0$	Sextan	$(C_6H_{14})^0$
Aethan	$(C_2H_6)^0$	Septan	$(C_7H_{16})^0$
Propan	$(C_3H_8)^0$	Octan	$(C_8H_{18})^0$
Quartan	$(C_4H_{10})^0$	Nonan	$(C_9H_{20})^0$
Quintan	$(C_5H_{12})^0$	Decan	$(C_{10}H_{22})^0$

und ferner:

Methan	$(CH_4)^0$
Methyl	$(CH_3)'$
Methen	$(CH_2)''$
Methenyl	$(CH)'''$

Aethan	$(C_2H_6)^0$	Propan	$(C_3H_8)^0$	Quartan	$(C_4H_{10})^0$
Aethyl	$(C_2H_5)'$	Propyl	$(C_3H_7)'$	Quartyl	$(C_4H_9)'$
Aethen	$(C_2H_4)''$	Propen	$(C_3H_6)''$	Quarten	$(C_4H_8)''$
Aethenyl	$(C_2H_3)'''$	Propenyl	$(C_3H_5)'''$	Quartenyl	$(C_4H_7)'''$
Aethin	$(C_2H_2)^{IV}$	Propin	$(C_3H_4)^{IV}$	Quartin	$(C_4H_6)^{IV}$
Aethinyl	$(C_2H)^{V}$	Propinyl	$(C_3H_3)^{V}$	Quartinyl	$(C_4H_5)^{V}$
		Propon	$(C_3H_2)^{VI}$	Quarton	$(C_4H_4)^{VI}$
		Proponyl	$(C_3H)^{VII}$	Quartonyl	$(C_4H_3)^{VII}$
				Quartun	$(C_4H_2)^{VIII}$
				Quartunyl	$(C_4H)^{IX}$

[Auch die sauerstoffhaltigen Körper lassen sich nach diesem Schema benennen.

Die aus dem Aethylalkohol entstehende Säure ist Aethoxylsäure (Essigsäure), die erste dem Aethenalkohol entsprechende heisst Aethoxensäure (Glycolsäure), die zweite Aethdioxensäure (Oxalsäure).

Die Oxylsäure, die Oxensäure und die Dioxensäure der Quartanreihe ist die Buttersäure, die Butylmilchsäure und die Bernsteinsäure.]

Um Verwirrung zu vermeiden, soll im Folgenden, ohne der Trefflichkeit der anderen Nomenclaturen Eintrag thun zu wollen, die Gerhardt'sche Nomenclatur gebraucht werden.

Betrachtungen der wichtigsten Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n+2}.

Sumpfgas, Grubengas CH_4. In der Natur bildet sich dieses Gas bei der Verwesung organischer Materien auf dem Grunde von Sümpfen.

Die Blasen, welche beim Umwühlen des Bodens aus stagnirendem Wasser aufsteigen, bestehen aus Sumpfgas, Stickstoff, Kohlensäureanhydrid und manchmal Schwefelwasserstoff.

Das Sumpfgas kommt auch in den Kohlenbergwerken vor, wo es, mit Luft gemengt, ein unter dem Namen der schlagenden Wetter bekanntes, explosives Gemisch bildet. Die Explosion findet statt, wenn die Bergleute sich dem Gasgemenge mit einer angezündeten Lampe nähern. Um Unglücksfälle zu vermeiden, hat Davy die Lampe mit einem metallischen Netze umgeben. Dieses Netz erkältet die durch die Explosion hervorgebrachte Flamme genug, um die Explosion nur in dem Innern der Lampe eintreten zu lassen, so dass sie sich nicht nach aussen fortpflanzt. Da die innere Explosion diese Lampen auslöscht, so bringt man über ihrem Dochte mehrere Platindrähte an, die so lange als der Bergmann sich in der entzündlichen Atmosphäre befindet glühend bleiben und hinreichend Licht ausstrahlen, um ihn in der Dunkelheit zu leiten. Die Davy'schen Sicherheitslampen leuchten in Folge ihrer Drahtumhüllung weniger als die anderen; man bringt desshalb hinter der Flamme metallene Reflectoren an.

Die schlagenden Wetter sind gewöhnlich von ölbildendem Gas C_2H_4 und von Kohlenoxyd frei; sie scheinen ihren Grund in einer durch Wasser vermittelten Zersetzung der Kohlen zu haben.

Das Sumpfgas entweicht auch an manchen Stellen aus der Erde; es sind Ausströmungslöcher desselben bekannt, in welchen das Gas seit den ältesten Zeiten brennt. Wir erwähnen als Beispiel das des Berges Chimära an der Küste von Klein-Asien.

Die Schlammvulkane, denen man an manchen Orten begegnet, sind schlammige Eruptionen, hervorgerufen durch Sumpfgas, das bei seinem Entweichen Thonlager durchstreicht, welche mit Salzwasser und bituminösen Substanzen imprägnirt sind.

Das Sumpfgas entsteht gleichzeitig mit anderen Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen organischer Substanzen von sehr einfacher Constitution. Berthelot hat dasselbe beim Durchleiten von Ameisensäuredämpfen CH_2O_2 durch ein rothglühendes Porzellanrohr erhalten.

Nach Dumas erhält man das Gas fast rein, wenn man ein Gemenge von 2 Theilen krystallisirtem Natriumacetat, 2 Theilen Kaliumhydrat und 3 Theilen pulverisirtem ungelöschtem Kalk in einer Retorte erhitzt. Der Kalk bezweckt, die Einwirkung des Kaliumhydrats auf das Glas der Retorte zu mildern, die ohne denselben zerfressen werden würde. Die Reaktion ist folgende:

$$C_2H_3NaO_2 + KHO = CNaKO_3 + CH_4$$

Natriumacetat. Kalium-hydrat. Natriumkalium-carbonat. Sumpfgas.

Das Verfahren von Dumas, obwohl ursprünglich ein analytisches, ist synthetisch geworden, seitdem Kolbe die Trichloressigsäure aus ihren Elementen, und Melsens die Essigsäure aus der Trichloressigsäure dargestellt hat.

Es ist auch Melsens gelungen, das Sumpfgas aus dem von Kolbe synthetisch dargestellten Chlorkohlenstoff CCl_4 zu erhalten, indem er durch Wasser und Natriumamalgam auf denselben nascirenden Wasserstoff einwirken liess.

$$CCl_4 + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big) = 4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + CH_4$$

Kohlenstoff-perchlorid. Wasserstoff. Chlorwasser-stoff. Sumpfgas.

Berthelot hat das Gas erhalten, indem er ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über rothglühendes Kupfer leitete. Das Kupfer bemächtigt sich des Schwefels, während der Kohlenstoff und Wasserstoff im Status nascendi auf einander wirken und sich verbinden. Diese Reaction ist sehr complicirt, indem hierbei neben Sumpfgas noch viele andere Körper entstehen.

Zur Darstellung vollständig reinen Sumpfgases muss man Zinkmethyl durch Wasser zersetzen.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn'' + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2CH_4$$

Zinkmethyl. Wasser. Zinkhydrat. Sumpfgas.

Das Sumpfgas ist farblos, ohne Geschmack und Geruch und ohne Einwirkung auf Reagenzpapier; es löst sich bei 0^0 in 18.36 Theilen Wasser; sein Brechungsvermögen ist 1.504, sein spec. Gew. 0.5576.

Das Sumpfgas unterhält das Athmen nicht; doch ist es nicht giftig, man kann es, mit einer hinreichenden Menge Sauerstoff gemischt, ohne Gefahr einathmen.

Leitet man das Gas durch ein rothglühendes Rohr, so verdoppelt es sein Volum, indem es sich in Kohle, die abgeschieden wird, und in Wasserstoff zersetzt. Dieselbe Zersetzung bringt auch eine grosse Zahl elektrischer Funken hervor.

$$CH_4 = C + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big)$$

Sumpfgas. Kohlenstoff. Wasserstoff.

Bei dieser Reaktion entstehen nebenbei fast immer Spuren von ölartigen Produkten.

Das Sumpfgas verbrennt leicht mit wenig leuchtender Flamme; sein Gemisch mit Sauerstoff detonirt beim Annähern eines brennenden Körpers.

Die Einwirkung des Chlors auf das Sumpfgas ist je nach den Bedingungen des Versuchs verschieden. Ein Gemenge von 4 Vol. Chlor und 2 Vol. Sumpfgas wirkt in der Dunkelheit nicht auf einander ein, während durch den elektrischen Funken oder das Sonnenlicht eine heftige Explosion hervorgerufen wird, bei welcher unter Abscheidung von Kohle Chlorwasserstoffsäure entsteht. Im zerstreuten Tageslicht geht diese Reaktion erst nach einiger Zeit vor sich.

$$\underset{\text{Sumpfgas.}}{CH_4} + \underset{\text{Chlor.}}{2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Kohle.}}{C}$$

Dagegen entsteht bei einem Gemenge von 1 Volum Sumpfgas, 1 Volum Kohlensäureanhydrid und einem Ueberschuss von Chlor, eine aus Chloroform und vierfach Chlorkohlenstoff bestehende Flüssigkeit.

$$\underset{\text{Sumpfgas.}}{CH_4} + \underset{\text{Chlor.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Chloroform.}}{CHCl_3}$$

$$\underset{\text{Sumpfgas.}}{CH_4} + \underset{\text{Chlor.}}{4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Kohlenstoffperchlorid.}}{CCl_4}$$

Lässt man ferner Chlor auf einen Ueberschuss von Sumpfgas einwirken, so entsteht Methylchlorid oder ein Isomer dieses Körpers.

$$\underset{\text{Sumpfgas.}}{CH_4} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Methylchlorid.}}{CH_3Cl}$$

Lässt man auf letzteres Silberacetat einwirken (Berthelot), so tauscht dieses sein Chlor gegen Oxacetyl um und es entsteht Methylacetat, aus dem sich durch Verseifung Methylalkohol darstellen lässt.

$$\underset{\text{Methylchlorid.}}{CH_3Cl} + \underset{\text{Silberacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Silberchlorid.}}{AgCl} + \underset{\text{Methylacetat.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Methylacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Unter der gleichzeitigen Einwirkung von Feuchtigkeit, Chlor und Sonnenlicht wird das Sumpfgas zersetzt, indem Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäureanhydrid oder Kohlenoxyd entstehen.

$$CH_4 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right) + 4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) = 8\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + CO_2$$

Sumpfgas. Wasser. Chlor. Chlorwasserstoff. Kohlensäureanhydrid.

Durch Chlor wird das Gas nur schwierig angegriffen. Carbonylchlorid verwandelt es in Chlorwasserstoffsäure und Acetylchlorid.

$$CH_4 + CO''Cl_2 = HCl + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O}\\Cl\end{matrix}\right.$$

Sumpfgas. Carbonylchlorid. Chlorwasserstoff. Acetylchlorid.

Concentrirte Salpetersäure ist selbst in ihrer Mischung mit Schwefelsäure ohne Wirkung auf das Sumpfgas; ebensowenig wirkt erhitzter Chlorschwefel, Phosphorperchlorid oder Antimonchlorid darauf ein.

Amylwasserstoff C_5H_{12}. Der Amylwasserstoff entsteht durch die Einwirkung von Amyljodid auf Zink und Wasser bei einer Temperatur von etwa 142⁰. (Siehe 3. allg. Darstellungsmethode.)

$$2C_5H_{11}J + 2Zn + 2H_2O = \begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\Big\} O_2 + Zn''J_2 + 2C_5H_{12}$$

Amyljodid. Zink. Wasser. Zinkhydrat. Zinkjodid. Amylwasserstoff.

Anstatt Wasser und Zink gleichzeitig auf Amyljodid einwirken zu lassen, kann man auch Zinkamyl durch Wasser zersetzen.

$$Zn''\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right) = Zn''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2C_5H_{12}$$

Zinkamyl. Wasser. Zinkhydrat. Amylwasserstoff.

Auch bei der Zersetzung des Amylalkohols durch Zinkchlorid entsteht neben Amylen Amylwasserstoff. Da theoretisch durch Wasserentziehung aus dem Amylalkohol eigentlich nur Amylen oder die diesem höheren Homologen entstehen sollten, so ist die Bildung von Amylwasserstoff nothwendigerweise mit einer gleichzeitigen Bildung von Kohlenwasserstoffen verbunden, die einen geringeren Wasserstoffgehalt haben als das Amylen. (Wurtz.)

Zur Darstellung reinen Amylwasserstoffs behandelt man das bei der Destillation zwischen 30 und 40⁰ übergehende Produkt mit Brom,

welches sich mit dem Amylen verbindet. Durch eine neue Destillation lässt sich alsdann der bei 30° siedende Amylwasserstoff leicht von dem bei 90° siedenden Amylenbromid trennen.

Der Amylwasserstoff kommt im amerikanischen Petroleum fertig gebildet vor.

Er ist eine bewegliche, farblose, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem, ätherartigem Geruch und einem spec. Gew. von 0.6385 bei 14.2°. Er siedet bei + 30° und wird selbst bei — 24° noch nicht fest. Seine Dampfdichte beträgt 2.382.

Der Amylwasserstoff lässt sich mit Wasser nicht mischen, doch ist er in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich; er brennt mit stark leuchtender, russender Flamme; sein Dampf verbrennt ohne Rauch.

Concentrirte Schwefelsäure sowohl als rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von beiden wirken auf den Amylwasserstoff nicht ein.

Bei der Einwirkung von Chlor tritt dieses im Amylwasserstoff an die Stelle des Wasserstoffs. Das einfach gechlorte Produkt scheint mit dem Amylchlorid identisch zu sein; es liefert wenigstens Amylalkohol, wenn man die Verbindung, welche durch Einwirkung von Silberacetat auf dasselbe entsteht, mit Alkalien verseift.

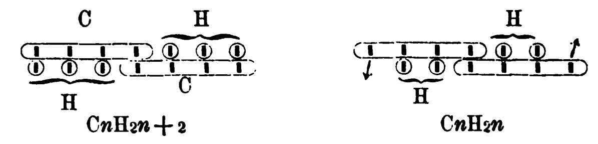
Phosgengas wirkt durch doppelte Zersetzung in der Art auf die Dämpfe des Amylwasserstoffs ein, dass Salzsäure und Caproylchlorid entstehen.

$$C_5\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. + CO''Cl_2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C_5\left\{\begin{matrix}H_3\\ \overline{H_2}\\ \overline{H_2}\\ \overline{H_2}\\ \overline{H_2}\\ \overline{(COCl)'}\end{matrix}\right.$$

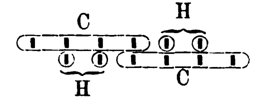
Amyl-wasserstoff.	Carbonyl-chlorid.	Chlor-wasserstoff.	Caproyl-chlorid.

Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n}. Die Theorie lässt für jedes Glied dieser Reihe zwei isomere Kohlenwasserstoffe voraussehen, von denen der eine gesättigt ist, der andere als zweiatomiges Radikal auftritt. Kann einer dieser gesättigten oder nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe noch Isomere von einem dem seinigen gleichen Sättigungsgrad haben, so ist die Zahl der möglichen Isomere so gross, wie die Zahl der Isomeren von demselben Kohlenstoffgehalt bei den Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}.

Die Constitution der bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe erklärt man sich durch die Annahme, dass sie dieselbe ist, wie die der vorhergehenden Reihe, mit dem Unterschiede, dass die von ihnen gebildete Kette in der in folgender Figur ersichtlichen Weise geschlossen ist.



Man könnte ebensogut annehmen, dass die Kette offen und die Kohlenwasserstoffe ungesättigt sind; diese Frage lässt sich nicht entscheiden. Im letzteren Falle könnte ihre Constitution durch folgende Figur versinnlicht werden.



Darstellung. 1) Die Verbindungen lassen sich durch die Einwirkung von wasserentziehenden Körpern auf diejenigen Alkohole darstellen, die von ihnen durch ein Molekül Wasser verschieden sind.

$$\underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Zu diesem Zwecke bedient man sich gewöhnlich der concentrirten Schwefelsäure oder des geschmolzenen Zinkchlorids.

Wurtz hat nachgewiesen, dass bei der Behandlung des Amylalkohols $C_5H_{12}O$ mit Chlorzink neben dem ihm zunächst entsprechenden Amylen C_5H_{10} eine grosse Zahl höherer Homologen entstehen. Wie bereits erwähnt, bilden sich bei dieser Reaktion neben Amylwasserstoff C_5H_{12} und seinen Homologen noch Kohlenwasserstoffe von geringerem Wasserstoffgehalt als diejenigen enthalten, welche der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entsprechen. Letztere sind nicht näher bekannt. Es ist auffallend, dass eine solche complicirte Spaltung sich beim Caprylalkohol $C_8H_{18}O$ nicht mehr beobachten lässt, der sich, obwohl viel complicirter als der Amylalkohol, doch viel regelmässiger als letzterer in Wasser und Octylen (C_8H_{16}) zerlegt.

2) Diese Kohlenwasserstoffe entstehen auch, wenn man Acetate der Butyrate bis zur Rothgluth erhitzt. Um sie von den beige-

mengten Produkten zu trennen, verbindet man sie mit Brom und spaltet sie hierauf aus ihren Bromiden ab, indem man letztere mit Kupfer, Wasser und Kaliumjodid auf 250° erhitzt. Berthelot, dem man die Entdeckung dieser Reaktion verdankt, hat in beschriebener Weise das Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6, Butylen C_4H_8 und Amylen C_5H_{10} dargestellt.

3) Weiter entstehen diese Verbindungen, wenn man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdämpfen und Schwefelwasserstoff auf rothglühendes Kupfer wirken lässt.

4) Einen dieser Kohlenwasserstoffe, das Amylen, erhält man durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Allyljodid

$$2\left(\begin{matrix}C_3H_5\\J\end{matrix}\right\}\Bigg) + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Zn''\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\} + 2C_5H_{10}$$

Allyljodid. Zinkaethyl. Zinkjodid. Amylen.

oder von Aethyljodid auf Allyljodid in Gegenwart von Natrium:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_3H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}\right) + C_5H_{10}$$

Aethyljodid. Allyljodid. Natrium. Natriumjodid. Amylen.

Das so erhaltene Amylen ist aber mit dem gewöhnlichen Amylen isomer und nicht identisch, während letzteres die Formel

$$\overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C}$$

besitzt, scheint das künstliche Amylen der Formel

$$\overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_3}{C}$$

zu entsprechen.

5) Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mannit hat man einen jodhaltigen Körper von der Formel $C_6H_{12}HJ$ erhalten, das Hexylenjodhydrat, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd Hexylen liefert.

$$2C_6H_{12}HJ + Ag_2O = 2AgJ + H_2O + 2C_6H_{12}$$

Hexylenjodhydrat. Silberoxyd. Silberjodid. Wasser. Hexylen.

Durch ein analoges Verfahren ist auch die Darstellung des Butylens C_4H_8 gelungen, indem man hier vom Erythrit und nicht vom Mannit ausging.

6) Man erhält diese Körper, indem man die Chlorwasserstoffsäureäther der entsprechenden Alkohole über dunkelrothglühenden Kalk leitet.

$$2C_5H_{11}Cl + CaO = Ca''Cl_2 + H_2O + 2C_5H_{10}$$

Amylchlorid. Kalk. Calciumchlorid. Wasser. Amylen.

7) Berthelot hat das Propylen beim Durchleiten eines Gemenges von Sumpfgas und Kohlenoxyd durch ein rothglühendes Rohr dargestellt.

$$CO + 2CH_4 = C_3H_6 + H_2O$$

Kohlenoxyd. Sumpfgas. Propylen. Wasser.

8) Dasselbe Propylen ist von Alexeïeff und Beilstein aus Chloroform und Zinkaethyl dargestellt worden.

$$2CHCl_3 + 3(C_2H_5)_2(Zn'') = 3ZnCl_2 + 4C_3H_6 + 2CH_4$$

Chloroform. Zinkaethyl. Zinkchlorid. Propylen. Sumpfgas.

9) Die unter dem Namen der Hydrate des quaternären Ammoniums bekannten Verbindungen, welche durch die Substitution von vier Atomen eines Alkoholradikals für die vier Wasserstoffatome des Ammoniumoxyds entstehen, zerfallen bei der Destillation in einen tertiären Ammoniak und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}.

$$\left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O = N(C_2H_5)_3 + H_2O + C_2H_4$$

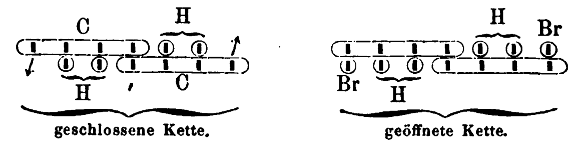
Tetraethylammoniumhydrat. Triaethylamin. Wasser. Aethylen.

Eine Ausnahme hiervon macht das Tetramethylammoniumhydrat, welches bei der Destillation nicht Methylen, sondern Methylalkohol und Trimethylamin liefert. Diese Erscheinung erklärt sich durch den Umstand, dass das Methylen isolirt nicht bestehen kann.

$$\left.\begin{matrix}N(CH_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O = N(CH_3)_3 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$$

Tetramethylammoniumhydrat. Trimethylamin. Methylalkohol.

Eigenschaften. 1) Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe treten als zweiatomige Radikale auf. Sie verbinden sich direkt mit Chlor, Brom und Jod zu Verbindungen von der Formel $C_nH_{2n}Cl_2$, $C_nH_{2n}Br_2$, $C_nH_{2n}J_2$. Diese Reaktion erklärt man sich durch die Annahme, dass der, Anfangs eine geschlossene Kette bildende Kohlenwasserstoff, in Gegenwart der Halogenmetalloide seine Constitution ändert, indem durch letztere die Kette geöffnet wird.



geschlossene Kette. geöffnete Kette.

Wenn, was wir bereits als möglich erkannt haben, diese Kohlenwasserstoffe eine offene, ungesättigte Kette bildeten, so würde ihre Verbindung mit dem Chlor oder den ihm ähnlichen Elementen in einer einfachen Addition bestehen.

Unterwirft man die Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Einwirkung von alkoholischen Kaliumhydrat, so verlieren sie ein Atom Wasserstoff und ein Atom des Haloids, indem zugleich ein Kaliumhaloidsalz und Wasser entsteht.

$$\underset{\text{Aethylenbromid.}}{C_2H_4Br_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumbromid.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{gebromtes Aethylen.}}{C_2H_3Br}$$

Der so entstandene gechlorte, gebromte oder jodirte Kohlenwasserstoff kann dann noch weiter Cl_2, Br_2 oder J_2 fixiren. Aus der so erhaltenen neuen Verbindung kann man abermals durch alkoholische Kaliumhydratlösung ein Molekül Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure abspalten. Der neue Körper kann wieder $Cl_2.Br_2$ oder J_2 fixiren und dann abermals HCl, HBr, HJ verlieren, und man gelangt durch eine Reihenfolge von identischen Reaktionen zu Verbindungen, die den ursprünglichen Kohlenwasserstoff darstellen, in welchem sämmtlicher, ursprünglich vorhandener Wasserstoff durch Chlor oder seine Verwandten ersetzt ist, ferner erhält man dann die Dichloride, Dibromide und Dijodide des Kohlenwasserstoffes. So lassen sich beispielsweise aus dem Aethylen die folgenden zwei Gruppen gebromter Verbindungen ableiten:

Aethylen	C_2H_4
gebromtes Aethylen (Vinylbromid, Bromelayl)	C_2H_3Br
zweifach gebromtes Aethylen	$C_2H_2Br_2$
dreifach gebromtes Aethylen	C_2HBr_3
vierfach gebromtes Aethyl, einfacher Bromkohlenstoff (Perbromvinylbromid) . . .	C_2Br_4

Daneben:

Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$
gebromtes Aethylenbromid	C_2H_3Br,Br_2
zweifach gebromtes Aethylenbromid . . .	$C_2H_2Br_2,Br_2$
dreifach gebromtes Aethylenbromid . . .	C_2HBr_3,Br_2
vierfach gebromtes Aethylenbromid, anderthalbfach Bromkohlenstoff	C_2Br_4,Br_2.

Aus den Homologen des Aethylens würde man zwei analoge Gruppen von Derivaten erhalten.

Der einfach gechlorte oder gebromte Kohlenwasserstoff kann, anstatt Cl_2 oder Br_2 zu fixiren, sein Chlor- oder Bromatom in der Form von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure verlieren, wo dann ein Kohlenwasserstoff einer anderen Reihe entsteht. Diese Reaktion geht bei Gegenwart von alkoholischem Kaliumhydrat oder besser Natriumalkoholat bei 130 bis 150⁰ vor sich.

$$\underset{\text{gebromtes Aethylen.}}{C_2H_3Br} + \underset{\text{Natrium-alkoholat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Natrium-bromid.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acetylen.}}{C_2H_2}$$

Das Aethylenbromid und seine Homologen verlieren ihr Brom bei der Behandlung mit Silberacetat oder Kaliumacetat. Es entstehen Körper, in welchen für jedes Bromatom der salzbildende Rest der Acetate $C_2H_3O_2$ eingetreten ist. Wir werden später, bei Gelegenheit der zweiatomigen Alkohole (Glycole) sehen, wie man die Bildung dieser Körper erklärt.

Erhitzt man die Bromide $C_nH_{2n}Br_2$ mit Kaliumjodid, Kupfer und Wasser auf 275⁰, so wird unter Bromverlust der ursprünglich im Bromid vorhandene Kohlenwasserstoff zurückgebildet. Nebenbei entsteht bei dieser Reaktion eine gewisse Menge des gesättigten Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n+2}. So bildet sich z. B. in diesem Falle aus dem Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ ein Gemenge von Aethylen C_2H_4 und Aethylwasserstoff C_2H_6.

2) Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} können sich mit concentrirter Schwefelsäure verbinden, wenn man sie kürzere oder längere Zeit damit schüttelt.

$$\underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4''} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\(C_2H_5)'\\H\end{matrix}\right\}O_2}$$

Destillirt man das Produkt mit Wasser, so bildet sich Schwefelsäure zurück; das andere Produkt ist entweder ein Alkohol oder das Isomer eines Alkohols.

3) Mit Nordhäuser Schwefelsäure geben sie Sulfosäuren, die den vorhergehenden isomer sind, aber nicht durch kochendes Wasser unter Bildung eines Alkohols zerlegt werden.

4) Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure verbinden sich mit diesen Kohlenwasserstoffen. Lässt man die neuen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser mit Silberoxyd in Berührung, so findet eine doppelte Einwirkung statt. Ein Theil des Körpers verliert sein Metalloid, welches durch die Gruppe HO ersetzt wird; es entsteht dann

n Alkohol oder häufiger ein Pseudo-Alkohol; ein anderer Theil ver- ert Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, indem der ursprüngliche ohlenwasserstoff zurückgebildet wird.

1) $2C_2H_4HJ + Ag_2O + H_2O = 2AgJ + 2C_2H_6O$

Aethylenjodhydrat. Silberoxyd. Wasser. Silberjodid. Gewöhnlicher Alkohol.

2) $2C_6H_{12}HJ + Ag_2O = 2AgJ + 2C_6H_{12} + H_2O$

Hexylenjodhydrat. Silberoxyd. Silberjodid. Hexylen. Wasser.

5) Unterchlorige Säure verbindet sich mit diesen Kohlenwasserstoffen direkt, indem das Monochlorhydrin des ihnen entsprechenden Glycols entsteht.

$$C_8H_{16} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C_8H_{16}''\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$$

Octylen. Unterchlorige Säure. Octylenmonochlorhydrin.

6) Chlorschwefel verbindet sich ebenfalls mit den Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n}, indem Verbindungen entstehen, die gleichzeitig Chlor und Schwefel enthalten.

$$C_5H_{10} + Cl_2S = C_5H_{10}Cl_2S$$

Amylen. Chlorschwefel.

Nomenclatur. — Die bekannten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sind namentlich und nach ihrer Formel in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Aethylen	C_2H_4
Propylen	C_3H_6
Butylen	C_4H_8
Amylen	C_5H_{10}
Hexylen (Caprolen)	C_6H_{12}
Heptylen (Oenanthylen)	C_7H_{14}
Octylen (Caprylen)	C_8H_{16}
Nonylen	C_9H_{18}
Decylen	$C_{10}H_{20}$
Undecylen	$C_{11}H_{22}$
⋮	⋮
Ceten	$C_{16}H_{32}$
⋮	⋮
Ceroten (Paraffin)	$C_{27}H_{54}$
⋮	⋮
Melen	$C_{30}H_{60}$

Betrachtungen der wichtigsten Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}.

Aethylen oder ölbildendes Gas C_2H_4. Dieses Gas entsteht neben Sumpfgas und anderen Verbindungen bei der trocknen Destillation organischer Substanzen; es entsteht auch bei dem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdämpfen über rothglühendes Kupfer.

Synthetisch hat man es dargestellt, indem man aus Zink und Ammoniak bei 40° entwickelten, nascenten Wasserstoff auf Acetylenkupfer einwirken liess.

$$\left.\begin{matrix}(C_2HCu_2'')' \\ (C_2HCu_2'')'\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\right) = 2C_2H_4 + 4Cu + H_2O$$

Acetylenkupfer. Wasser. Aethylen. Kupfer. Wasser.

Da das Acetylen durch die direkte Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff vermittelst eines starken elektrischen Stromes dargestellt werden kann, so ist diese Synthese eine direkte.

Der bequemste und schnellste Weg zur Darstellung des reinen Aethylens besteht darin, dass man Alkohol gelinde mit seinem fünf- oder sechsfachen Gewicht Schwefelsäure oder mit Zinkchlorid erwärmt. Das Gas muss in Kalkwasser gewaschen werden, welches mitgerissene Säuredämpfe zurückhält und dann durch concentrirte Schwefelsäure gehen, um Alkohole und Aetherdämpfe zu fixiren. Es ist durchaus nothwendig, den Versuch in einem grossen Ballon anzustellen, da die ganze Masse sich stark aufbläht. Auf dem Boden des Ballons kann man vortheilhaft mit Schwefelsäure angefeuchteten Sand bringen.

Die Endreaktion besteht darin, dass dem Alkohol Wasser entzogen wird.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol. Aethylen. Wasser.

Wahrscheinlich bildet sich Anfangs eine Verbindung, welche die Elemente des Alkohols und der Schwefelsäure enthält. Diese Verbindung wird durch die Hitze zerstört, wobei ölbildendes Gas frei wird.

Wendet man Zinkchlorid an, so könnte dieses Salz direkt wasserentziehend wirken.

Anstatt der erwähnten Darstellungsweisen könnte man auch zur Bereitung des Aethylens ein Gemenge von 4 Theilen pulverisirtem Borsäureanhydrid und 1 Theil Alkohol anwenden; doch ist diese Methode weniger bequem.

Das ölbildende Gas ist farb- und geschmacklos und von äthe-
chem Geruch; sein spec. Gew. beträgt 0.9784. Bei gleichzeitiger
wirkung von starkem Druck und einer Kälte von — 110°, die man
mittelst eines Gemenges von Aether und festem Kohlensäure-
hydrid hervorbringen kann, kann man es als Flüssigkeit erhalten;
den festen Aggregatzustand hat es sich nicht überführen lassen.

Das flüssige Aethylen ist eine klare Flüssigkeit, die bei — 110°
ch nicht siedet. Das ölbildende Gas ist irrespirabel. Wasser ab-
rbirt bei 0° 0.2563, bei 10° 0.1873, bei 20° 0.1488, Alkohol von
792 spec. Gewicht bei 20°) bei 0° 3.5950, bei 10° 3.0859, bei 20°
7131 Vol. Aethylen; von Aether und Terpentinöl wird es annähernd
demselben Verhältniss aufgenommen: durch Erhitzen lässt sich das
as aus seinen Lösungen wieder austreiben.

Durch Nordhäuser Schwefelsäure wird es nach einiger Zeit ge-
st. Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure absorbirt es eben-
lls, wenn man die Absorption durch fortwährendes Schütteln erleich-
rt. In letzterem Falle bildet sich Aethylschwefelsäure, die bei der
estillation mit Wasser Alkohol liefert.

$$1)\quad \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}$$

$$2)\quad \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Es ist entzündlich und brennt mit starkleuchtender Flamme:
sein Gemisch mit Sauerstoff oder Luft explodirt, wenn man demselben
einen brennenden Körper nähert oder einen elektrischen Funken durch-
schlagen lässt.

Chlorschwefel SCl_2 vereinigt sich mit dem ölbildenden Gas zu
einer Verbindung von der Formel $C_2H_4SCl_2$.

Das ölbildende Gas verbindet sich auch mit den Wasserstoffsäuren
unter Bildung der einfachen Aether des gewöhnlichen Alkohols.

$$\underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4} + \underset{\text{Jodwasserstoffsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aethyljodid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}}$$

Bei seiner Behandlung mit unterchloriger Säure entsteht das
Monochlorhydrin des Glycols:

$$C_2H_4'' + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$$

Aethylen. unterchlorige Säure. Glycolchlorhydrin.

Mit Chlor, Brom und Jod entstehen die Verbindungen $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, $C_2H_4J_2$. Das Aethylenchlorid nennt man auch Oel der holländischen Chemiker. In Beziehung auf das Verhalten dieser verschiedenen Verbindungen gegen Alkalien verweisen wir auf das bei Gelegenheit der allgemeinen Eigenschaften bereits Gesagte.

Amylen C_5H_{10}. Zur Darstellung des Amylens füllt man am besten einen Ballon mit einem Gemenge von Amylalkohol und zerstossenem geschmolzenem Chlorzink, verkorkt ihn und lässt ihn mehrere Tage stehen. Das Salz löst sich dann zum Theil, und wenn das Gemenge syrupartig geworden ist, destillirt man es. Das Produkt muss weiter fractionirt destillirt werden, da es neben Amylen und Amylwasserstoff noch eine grosse Zahl höherer, diesen homologer Verbindungen enthält. Eine vollständige Trennung des Amylens und Amylwasserstoffs durch fractionirte Destillation gelingt nicht, da die Siedepunkte der beiden Verbindungen zu nahe zusammen liegen.

In dem eben beschriebenen Verfahren kann man das Zinkchlorid auch durch Schwefelsäure ersetzen, die mit einem ihr gleichen Volum Wasser verdünnt ist; doch sind die Resultate bei dieser Methode weniger gut.

In beiden Fällen besteht die Endreaktion darin, dass dem Amylalkohol Wasser entzogen wird.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_5H_{10}$$

Amylalkohol. Wasser. Amylen.

Das Amylen entsteht auch bei der Einwirkung von Amylchlorid auf schmelzendes Kaliumhydrat.

$$C_5H_{11}Cl + KHO = KCl + H_2O + C_5H_{10}$$

Amylchlorid. Kaliumhydrat. Kaliumchlorid. Wasser. Amylen.

Auch die synthetische Darstellung des Amylens ist von Wurtz erfolgreich versucht worden, indem er ein Gemenge von Aethyljodid und Allyljodid mit Natrium erhitzte.

$$C_2H_5J + C_3H_5J + Na_2 = 2NaJ + C_5H_{10}$$

Aethyljodid. Allyljodid. Natrium. Natriumjodid. Amylen.

Wie bereits bemerkt, hat das künstliche Amylen eine durch die Formel

$$\overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_3}{C}$$

ausgedrückte Constitution und ist mit dem aus dem Amylalkohol dargestellten Amylen nur isomer, dessen Constitutionsformel

$$\overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C}$$

ist.

Das Amylen ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von wenig angenehmem Geruch; es siedet bei 35° (Frankland) oder 39° (Balard) und brennt mit heller, russender Flamme; seine Dampfdichte wurde von Balard zu 2.68, Frankland 2.386, Kekulé 2.43 gefunden. Die theoretische Dampfdichte ist 2.4265.

Antimonperchlorid und Schwefelsäureanhydrid absorbiren die Dämpfe des Amylens vollständig

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amylen beim Schütteln; bald darauf scheidet sich der Kohlenwasserstoff als ölige Schicht von Neuem ab. Sein Molekül ist aber alsdann verdoppelt; es ist nicht mehr Amylen, sondern Diamylen.

Die Wasserstoffsäuren verbinden sich beim Erhitzen mit Amylen direkt mit demselben. Die entstandenen Verbindungen sind nicht die einfachen Aether des Amylalkohols, sondern Isomere derselben, welche bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd nicht Amylalkohol, sondern einen, diesem Alkohol isomeren, den Pseudo-Amylalkohol liefern (siehe Pseudoalkohole); nebenbei wird Amylen zurückgebildet.

Unterchlorige Säure verbindet sich mit Amylen zu Amylenchlorhydrin.

$$\underset{\text{Amylen.}}{C_5H_{10}} + \underset{\text{Unterchlorige Säure.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Amylenchlorhydrin.}}{C_5H_{10}{}''\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Chlorschwefel SCl_2 verbindet sich ebenfalls mit Amylen zu einer schwefel- und chlorhaltigen Verbindung.

$$\underset{\text{Amylen.}}{C_5H_{10}} + \underset{\text{Chlorschwefel.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S} = C_5H_{10}SCl_2$$

Behandelt man Amylen erst mit Halogenmetalloiden, die aus der Einwirkung hervorgegangenen Körper weiter mit Alkalien, wie man

das Amylen behandelt hat, so bilden sich Reihen von Verbindungen, von denen die einen sich vom Amylen ableiten lassen, die anderen aus dem Amylenchlorid, -bromid und -jodid durch Substitution des Halogenmetalloids für Wasserstoff gebildet werden.

So kennt man: das Amylenbromid $C_5H_{10}Br_2$, das gebromte Amylen C_5H_9Br, das Bromid des gebromten Amylens $C_5H_9BrBr_2$ und das zweifach gebromte Amylen $C_5H_8Br_2$.

Erhitzt man gebromtes Amylen mit alkoholischem Kaliumhydrat in einer zugeschmolzenen Glasröhre, so verliert ersteres HBr und geht in Valerylen über. (Reboul.)

$$\underset{\text{Gebromtes Amylen.}}{C_5H_9Br} = \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumbromid.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Valerylen.}}{C_5H_8}$$

Mit Silberacetat behandelt, tauscht das Amylenbromid Br_2 gegen $(C_2H_3O_2)_2$ um, wobei ein Acetat entsteht, welches bei der Verseifung mit Alkalien den Amylglycol liefert (siehe Glycole).

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-2}. Neben den vom Sättigungsgrade unabhängigen Isomerien lassen sich hier theoretisch für jedes Glied drei Isomere voraussehen; doch kennt man bis jetzt für jedes nur einen einzigen Körper. Die Kohlenwasserstoffe, welche bei der angegebenen Zusammensetzung gesättigt sind, oder selbst nur als zweiatomige Radikale auftreten, sind noch nicht dargestellt worden; man kennt von den besagten Körpern nur die, welche sich wie vieratomige Radikale verhalten.

Darstellung. Zur Darstellung dieser Verbindungen giebt es nur eine einzige allgemeine Methode. Sie besteht darin, dass man die einfach gebromten Derivate der Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} bei einer Temperatur von 130—150° mit Natriumalkoholat erhitzt.

$$C_nH_{2n-1}Br + \underset{\text{Natriumalkoholat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Natriumbromid.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}} + C_nH_{2n-2}$$

Sind diese Kohlenwasserstoffe flüssig, so wascht man sie, um sie von einem Ueberschuss an Alkohol zu trennen, zunächst mit Wasser, in welchem sie unlöslich sind, und reinigt sie weiter durch Destillation.

Sind sie gasförmig, so leitet man sie in eine ammoniakalische Lösung von Kupferprotochlorid; es bildet sich dann ein kupferhaltiger,

in hohem Grade explosiver Niederschlag. Derselbe wird gewaschen und liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure das Gas im Zustande der Reinheit. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe geben mit ammoniakalischer Kupferlösung keine Reaktion.

Eigenschaften. 1) Diese Kohlenwasserstoffe werden beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure von derselben absorbirt. Destillirt man die Flüssigkeit mit Wasser, so stellt das Produkt den Kohlenwasserstoff + 1 Mol. Wasser dar; das Produkt ist demnach ein Alkohol oder das Isomer eines solchen. Die Einwirkung der Schwefelsäure ist nur beim Acetylen genauer untersucht worden.

2) Bei der Behandlung mit Brom- und Jodwasserstoffsäure und wahrscheinlich auch mit Chlorwasserstoffsäure absorbiren diese Kohlenwasserstoffe ein oder zwei Moleküle der Säure. Die entstandenen Dibromhydrate und Dijodhydrate haben dieselbe Zusammensetzung wie die Dibromide, welche sich aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} ableiten lassen, wie aus der Gleichung

$$C_nH_{2n-2}, 2HBr = C_nH_{2n}Br_2$$

ersichtlich wird; doch sind diese beiden Körperklassen isomer und nicht identisch.

Da sich die Bromide der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} in zweiatomige Alkohole verwandeln können, ist es wahrscheinlich, dass die in Rede stehenden Bromide die Isomeren dieser Alkohole liefern; ja es ist sogar gewiss, wenn man in Erwägung zieht, dass Wurtz von einem Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, dem Diallyl, ausgehend ein ähnliches Resultat erhalten hat. Das Diallyl ist nämlich, wenn mit diesen Kohlenwasserstoffen nicht identisch, wenigstens in seinen Eigenschaften den fraglichen Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich.

3) Diese Kohlenwasserstoffe verbinden sich mit einem oder zwei Molekülen Brom, indem die Verbindungen $C_nH_{2n-2}Br_2$ und $C_nH_{2n-2}Br_4$ entstehen; letztere ist häufig krystallinisch. Beim Studium der Bromide dieser Reihe, die er aus dem Valerylen C_5H_8 dargestellt hatte, machte Reboul die Beobachtung, dass die Verbindung $C_5H_8Br_2$ in Berührung mit alkoholischem Kaliumhydrat sich zunächst unter Verlust eines Moleküls Bromwasserstoffsäure in das Bromid C_5H_7Br verwandelt; dann erst ein zweites Molekül dieser Säure verliert und in einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_6 übergeht, den er Valylen nennt.

4) Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe geben sowohl mit Silbernitrat als mit ammoniakalischer Kupferlösung explosive

Niederschläge, welche in ihrer Constitution, je nach dem Gas, aus dem sie entstehen, verschieden sind.

Beim Acetylen haben sie die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_2HAg_2\\C_2HAg_2\end{matrix}\right\}O$ bezüglich $\left.\begin{matrix}(C_2HCu_2'')'\\(C_2HCu_2'')'\end{matrix}\right\}O$. Diese Formel lässt sie als die Oxyde der sich vom Vinyl C_2H_3 ableitenden metallhaltigen organischen Radikale ansehen, in welchen für H_2 das zweiatomige Ag_2 oder Cu_2 eingetreten ist. Berthelot hat diese Radikale Argentacetyl und Cuprosacetyl genannt.

Auch der Kupferniederschlag des Allylens scheint eine ähnliche Zusammensetzung zu haben, während der Silberniederschlag, von der Formel C_3H_3Ag, sich als ein einfaches silberhaltiges Derivat des Acetylens darstellt.

Die verschiedenen Niederschläge bilden in allen Fällen beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure das ursprüngliche Gas zurück.

1) $\left.\begin{matrix}C_2HAg_2\\C_2HAg_2\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 2C_2H_2$

Acetylensilber. Chlorwasserstoffsäure. Wasser. Silberchlorid. Acetylen.

2) $C_3H_3Ag + HCl = AgCl + C_3H_4$

Allylensilber. Chlorwasserstoffsäure. Silberchlorid. Allylen.

Die Oxyde des Argentacetyls und Cuprosacetyls sind wahre basische Oxyde, aus welchen sich eine ganze Reihe von Salzen ableiten lässt.

Nomenclatur. — Bis jetzt sind mit Sicherheit nur vier hierher gehörige Kohlenwasserstoffe bekannt:

das	Acetylen	C_2H_2	(Berthelot.)
„	Allylen	C_3H_4	(Sawitsch.)
„	Crotonylen	C_4H_6	(Caventou.)
„	Valerylen	C_5H_8	(Reboul.)

Hieran muss man einen von Caventou entdeckten Kohlenwasserstoff C_6H_{10} anschliessen. Dieser Körper ist nicht, wie man glauben sollte, mit dem Diallyl $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_3H_3\end{matrix}\right\}$ identisch, sondern nur isomer. Die Unterschiede, die zwischen beiden Körpern bestehen, liegen jedoch nur in ihren physikalischen Eigenschaften; die chemischen Eigenschaften sind dieselben. So verbindet sich z. B. das Diallyl direkt mit einem oder zwei Molekülen Brom- oder Jodwasserstoffsäure, gerade wie das Acetylen und seine Homologen.

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-4}. Unabhängig von den Isomeren desselben Sättigungsgrades müssten für jedes Glied

dieser Reihe vier Isomere zu finden sein; eines gesättigt, ein zweiatomiges, ein vieratomiges und ein sechsatomiges. In der That kennt man nur das Terpentinöl mit seinen Isomeren, die als vieratomige Radikale auftreten und unter welchen vielleicht auch zweiatomige vorkommen; ferner das von Reboul entdeckte Valylen C_5H_6, von dem wir im vorhergehenden Abschnitte gesprochen haben. Letzteres ist sechsatomig.

Da das Terpentinöl und seine Isomeren die einzigen, vollständig bekannten Körper sind, so beschäftigen wir uns nur mit diesen.

Terpentinöl. — Aus der *pinus maritima* in der Gegend von Bordeaux und der *pinus australis* im Süden der Vereinigten Staaten stellt man Kohlenwasserstoffe dar, welche die Formel $C_{10}H_{16}$ besitzen. Die Kohlenwasserstoffe von diesen beiden Orten sind indessen nicht identisch; der eine, von Bordeaux, unter dem Namen des französischen Terpentinöls bekannt, dreht die Polarisationsebene nach links, während der amerikanische, unter dem Namen des englischen Terpentinöls bekannt, die Polarisationsebene nach rechts lenkt. Ein anderer Unterschied, als der ihres Drehvermögens, besteht zwischen beiden Oelen nicht.

Eine grosse Zahl von Pflanzen enthalten ätherische Oele, die mit dem Terpentinöl isomer oder polymer sind. Von diesen Oelen sind die von der Formel $C_{10}H_{16}$ in ihren chemischen Eigenschaften dem Terpentinöl so ähnlich, und die, welche eine vielfache Formel besitzen, haben so viel Beziehungen mit den polymeren, die man durch Modification dieser Formel erhält, dass mit der Betrachtung des einen Körpers zugleich das Studium der ganzen Reihe von Kohlenwasserstoffen gegeben ist, die sich von dem Terpentinöle fast nur durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden.

Eigenschaften. 1) Das Terpentinöl absorbirt in Berührung mit Luft Sauerstoff, der die Eigenschaften des Ozons annimmt und dann mit dem Oel in Verbindung tritt, indem sich harzige Produkte bilden. Bei Einwirkung von energischen Oxydationsmitteln verwandelt sich das Terpentinöl in wenig bekannte Säuren.

2) Unterwirft man das Terpentinöl einer Temperatur von 200—250°, so erleidet es eine Umwandlung. Durch Destillation lassen sich nachher daraus zwei Körper abtrennen, von denen der eine das Isoterebenthen oder Austrapyrolen zwischen 176 und 178° siedet und die Polarisationsebene nach links ablenkt. Der andere, der sich erst über 360° verflüchtigt, lenkt dieselbe ebenfalls nach links ab; er heisst Metaterebenthen oder Dipyrolen. Der erste dieser beiden ge-

nannten Kohlenwasserstoffe hat die Formel $C_{10}H_{16}$ wie das Terpentinöl; der andere die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$.

3) Das Terpentinöl verwandelt sich in Berührung mit Borfluorid, Phosphorsäureanhydrid oder concentrirter Schwefelsäure in zwei inactive Kohlenwasserstoffe; der eine, der bei 160° siedet, hat wie das Terpentinöl selbst die Formel $C_{10}H_{16}$, und heisst Tereben; der andere, der sich erst bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt, besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$; er ist unter dem Namen Colophen oder Ditereben bekannt.

4) Lässt man Natriumstearat 30—40 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 240—250° mit der festen Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und Terpentinöl, die wir bald unter dem Namen des Terpentinölmonochlorhydrats oder künstlichen Kamphers kennen lernen werden, in Berührung, so bildet sich ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$, das Camphen, eine krystallisirte Verbindung, die je nachdem man zu ihrer Darstellung das französische oder englische Terpentinöl genommen hat, die Polarisationsebene nach links oder rechts dreht; lässt man an Stelle des Stearats zur Darstellung der Verbindung Natriumacetat treten, so enthält man denselben Kohlenwasserstoff, aber inactiv.

Das Camphen scheint sich mit Platinschwarz zu oxydiren; möglicherweise bildet sich in diesem Falle Lorbeerkampher.

$$\underset{\text{Camphen.}}{2C_{10}H_{16}} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Lorbeerkampher.}}{2C_{10}H_{16}O}$$

5) Chlorwasserstoffsäure kann sich mit Terpentinöl in mehreren Verhältnissen verbinden.

Lässt man einen Strom gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf das Oel einwirken, so erhält man eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{16}HCl$, es ist das Terpentinmonochlorhydrat, der künstliche Kampher.

Mehrwöchentliche Berührung von Terpentinöl mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure lässt Krystalle von der Formel $C_{10}H_{16},2HCl$ absetzen, die man Terpentinbichlorhydrat nennt. Dieselbe Verbindung kann man auch vermittelst der gasförmigen Säure erhalten, wenn man anstatt des Terpentinöls das diesem isomere Citronenöl nimmt; man nennt die Verbindung daher auch Citrenbichlorhydrat. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Tereben erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_2,HCl = C_{20}H_{32},HCl$.

Es ist das Subchlorhydrat des Terpentinöls, das Diterebènchlorhydrat.

Leitet man einen Strom von Chlorwasserstoffsäure durch eine Lösung von Terpentinöl in Essigsäure, so erhält man ein intermediäres Chlorhydrat, das Dipyrolenchlorhydrat; es besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{32},3HCl$.

6) Brom- und Jodwasserstoffsäure veranlassen die Bildung derselben Derivate wie die Chlorwasserstoffsäure; doch wurde das Bijodhydrat nach einer anderen Methode dargestellt (s. bei 11).

7) Bei der Darstellung der Mono- und Bichlorhydrate, Mono- und Bibromhydrate und des Monojodhydrats des Terpentinöls erhält man von jedem dieser Körper zwei Isomere; einen flüssigen und einen festen krystallisirten. Das krystallisirte Monochlorhydrat bezeichnet man unpassender Weise als künstlichen Kampher, das krystallisirte Bichlorhydrat heisst Citronenkampher.

8) Lässt man ein Gemisch von Alkohol, Salpetersäure und Terpentinöl während mehrerer Monate an freier Luft stehen, so scheidet sich ein krystallisirtes Hydrat $C_{10}H_{16},2H_2O+aq$ ab, das Terpin, Terpentinkampher, Terpentinölhydrat. In der Hitze verliert das Terpin sein Krystallwasser. Die Mutterlaugen, aus welchen sich das Terpin abgesetzt hat, enthalten eine diesem isomere Verbindung.

9) Ueberlässt man das vorher erwähnte Gemisch in einem hermetisch verschlossenen Gefässe während mehrerer Wochen sich selbst und schüttelt die Masse während der ganzen Zeit, so bildet sich ein flüssiges Monohydrat von der Formel $C_{10}H_{16},H_2O$.

10) In Berührung mit einer geringen Menge Schwefelsäure geht das Terpin in ein anderes unter dem Namen des Terpinols bekanntes Hydrat über, welches die Zusammensetzung $C_{20}H_{32},H_2O$ hat. Diese Verbindung erhält man leichter durch Einwirkung von alkoholischer Kaliumhydratlösung auf Citrenbichlorhydrat, oder von Silberacetat auf dessen Bibromhydrat; in letzterem Falle scheint die Reaction nach der folgenden Gleichung vor sich zu gehen:

$$\underset{\text{Citrenbibromhydrat.}}{2C_{10}H_{18}Br_2} + \underset{\text{Silberacetat.}}{4C_2H_3AgO_2} = \underset{\text{Silberbromid.}}{4AgBr} + \underset{\text{Essigsäure.}}{2C_2H_4O_2}$$

$$+ \underset{\text{Essigsäure-anhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Terpinol.}}{C_{20}H_{34}O}$$

(Oppenheim.)

11) Durch die Einwirkung von Phosphorchlorid, -bromid oder -jodid auf Terpin entsteht Citrenbichlorhydrat, -bibromhydrat und -bijodhydrat: letztere Verbindung lässt sich nur auf diesem Wege darstellen.

12) Lässt man Terpin und Essigsäureanhydrid bei gelinder Temperatur auf einander einwirken, so wird in ersterer Verbindung ein Atom Wasserstoff durch doppelte Zersetzung durch das Radikal Acetyl C_2H_3O ersetzt Der dann entstandene Körper gehört in die Klasse derjenigen, die wir später unter dem Namen der zusammengesetzten Aether in dem dem Studium der Alkohole gewidmeten Kapitel näher betrachten werden. Seine Existenz beweist, dass das Terpin als Alkohol anzusehen ist. Seine Formel ist $C_{10}H_{19}(C_2H_3O)O_2$: er entsteht nach der Gleichung

$$\underset{\text{Terpin.}}{C_{10}H_{20}O_2} + \underset{\text{Essigsäure-anhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Terpinmonoacetat.}}{C_{10}H_{19}(C_2H_3O)O_2}$$

Theoretischer Rückblick auf die Derivate des Terpentinöls. — Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ ist vieratomig, er kann sich also mit vier einatomigen Atomen, d. h. zwei Molekülen Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff vereinigen, es entstehen dann die Dichlor-, Dibrom- und Dijodhydrate; er kann sich aber auch nur mit einem Molekül dieser Säuren, d. h. mit zwei einatomigen Atomen vereinigen, und man hat alsdann das Monochlor-, Monobrom- und Monojodhydrat.

Verdoppelt sich das vieratomige Radikal $C_{10}H_{16}$, so verliert es gerade wie alle vielatomigen Radikale unter Bildung des sechsatomigen Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{32}$ einen Theil seiner Sättigungscapacität.

Dieser Kohlenwasserstoff ist das Radikal des intermediären Chlorhydrats oder Bromhydrats $C_{20}H_{32},3HCl$ . . . .

Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ müssten, da er sechsatomig ist, ungesättigte Verbindungen mit 4 und 2 einatomigen Atomen entstehen, doch sind nur Verbindungen, die zwei dieser Radikale enthalten, bekannt; das Subchlorhydrat, das Subbromhydrat und das Subjodhydrat $C_{20}H_{32},HCl$ . . . .

Ersetzt man in den verschiedenen Chlorhydraten jedes Chloratom durch Hydroxyl HO, so erhält man die Formeln der verschiedenen bereits beschriebenen Hydrate nebst der Formel eines bis jetzt noch nicht bekannten Hydrats, welches dem intermediären Chlorhydrat entspricht.

Im Folgenden ist eine Tabelle der verschiedenen Derivate des

Terpentinöls nach der eben besprochenen Theorie gegeben. Diejenigen Verbindungen, welche sowohl in fester als flüssiger Modification bestehen, sind durch die Buchstaben *α* und *β* hinter ihren bezüglichen Formeln bezeichnet.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}^{IV}$. αβ		Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{32}^{VI}$	
Ungesättigte Verbindungen.	Gesättigte Verbindungen.	Ungesättigte Verbindungen.	Gesättigte Verbindungen.
$C_{10}H_{17}Cl$,αβ Monochlorhydrat.	$C_{10}H_{18}Cl_2$,αβ Bichlorhydrat.	$C_{20}H_{33}Cl$ Subchlorhydrat.	$C_{20}H_{35}Cl_3$ intermediäres Chlorhydrat.
$C_{10}H_{17}Br$,αβ Monobromhydrat.	$C_{10}H_{18}Br_2$,αβ Bibromhydrat.	$C_{20}H_{33}Br$ Subbromhydrat.	$C_{20}H_{35}Br_3$ intermediäres Bromhydrat.
$C_{20}H_{17}J$,αβ Monojodhydrat.	$C_{10}H_{18}J_2$ Bijodhydrat.	$C_{20}H_{33}J$ Subjodhydrat.	$C_{20}H_{38}O_3$ intermediäres Hydrat (unbekannt).
$C_{10}H_{18}O$ Monohydrat.	$C_{10}H_{20}O_2$,αβ (Terpin.) Bihydrat.	$C_{20}H_{34}O$ Terpinol.	
	$C_{10}H_{19}(C_2H_3O)O_2$ Terpinmonoacetat.		

Mit dem Terpentinöl isomere oder polymere flüchtige Oele. Das Rosmarinöl, Bergamotöl, Citronenöl, Apfelsinenöl, Pomeranzenöl, Limettöl, Mandarinöl, Lavendelöl, Spiköl, Lorbeeröl von Guinea (Ocoteaöl), das Oel von Peucedanum Oreoselinum, das Pfefferöl, das Gaultherilen, das Gomartöl, Petersilienöl, Sadebaumöl (Sabinaöl), Thymen, Wachholderbeeröl, Cupebenöl, Copaivaöl; das Hopfenöl, flüchtige Birkenöl, Elemiöl, das Copalöl, Bernsteinöl, Kautschin und andere besitzen die Formel $C_{10}H_{16}$ oder ein Vielfaches derselben.

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-6}. Die Theorie lässt in dieser Reihe, bei Vernachlässigung der Isomere von gleicher Atomigkeit für jedes Glied das Bestehen von fünf isomeren, durch ihre Atomigkeit unterschiedenen Kohlenwasserstoffen mit einer Atomigkeit von 0 bis 8 voraussehen. Die homologe Reihe, welche alle sich um diese Kohlenwasserstoffe gruppirenden Körper einschliesst, nennt man die aromatische Reihe, so genannt, da viele Körper von angenehmem Geruch, wie z. B. das Bittermandelöl, die Benzoesäure, das Cuminol etc. in dieselbe gehören.

Darstellung. 1) Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe werden dargestellt, indem man Kalk bei Dunkelrothgluth auf die einatomigen Säuren einwirken lässt, von denen diese Kohlenwasserstoffe durch CO_2, und auf die zweiatomigen Säuren, von denen sie durch C_2O_4 unterschieden sind.

$$C_7H_6O_2 + CaO = CCaO_3 + C_6H_6$$

Benzoesäure. Kalk. Calciumcarbonat. Benzol.

$$C_8H_6O_4 + 2CaO = 2CCaO_3 + C_6H_6$$

Phtalsäure. Kalk. Calciumcarbonat. Benzol.

Diese Darstellungsweise entspricht vollständig einer derjenigen, die sich zur Darstellung des Sumpfgases und seiner Homologen anwenden lassen.

2) Dieselben Kohlenwasserstoffe erhält man bei der Einwirkung von alkoholischer Kaliumhydratlösung auf die entsprechenden Alkohole. Diese Methode der Darstellung ist nur bei dem Toluol und Cymol versucht worden.

$$3C_7H_8O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_7H_5KO_2 + 2C_7H_8 + 2H_2O$$

Benzylalkohol. Kaliumhydrat. Kaliumbenzoat. Toluol. Wasser.

3) Ein Kohlenwasserstoff dieser Reihe, das Cymol, wurde erhalten, indem man dem Kampfer durch Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid Wasser entzog.

$$C_{10}H_{16}O = H_2O + C_{10}H_{14}$$

Lorbeerkampher. Wasser. Cymol.

Derselbe Kohlenwasserstoff oder wenigstens ein Isomer findet sich natürlich im Römisch-Kümmelöl.

4) Diese Kohlenwasserstoffe kommen ferner in den von der Destillation des Theers herrührenden Oelen vor, ebenso in dem Oel, welches sich bei der Behandlung des rohen Holzgeistes mit Wasser abscheidet.

5) Durch Einwirkung von Natrium auf Phenylchlorid erhält man Benzol. (Riche.)

$$2C_6H_5Cl + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C_6H_6 + C_6H_4$$

Phenylchlorid. Natrium. Natriumchlorid. Benzol. Phenylen.

Wahrscheinlich lassen sich durch analoge Behandlung der Homologen des Phenylchlorids die Homologen des Benzols darstellen.

6) Durch Erhitzen von gebromtem Benzol und Methyl-, Aethyl-
ıd Amylbromid mit Natrium erhält man die Homologen des Benzols.
[ollens und Fittig.)

$$\underset{\text{Gebromtes Benzol.}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Methylbromid.}}{CH_3Br} + \underset{\text{Natrium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} = 2\underset{\text{Natriumbromid.}}{\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Toluol.}}{C_7H_8}$$

Eigenschaften. Erschöpfend wurden in dieser Reihe nur das
enzol und das Toluol untersucht; sie sind in ihren Eigenschaften
›rschieden und erfordern eine gesonderte Betrachtung.

1) Das Benzol siedet bei 82^0 und erstarrt bei — 5^0. Es ist ein
›chsatomiges Radikal, welches sich direkt mit 2, 4 oder 6 Atomen
hlor oder Brom verbinden kann; die auf diese Weise entstandenen
dditionsprodukte verlieren bei der Einwirkung von alkoholischem
aliumhydrat die Hälfte ihres Chlors oder Broms als Chlor- oder
romwasserstoffsäure.

Chlor- und Jodwasserstoffsäure sind auf Benzol ohne Einwirkung,
ahrscheinlich ebenso Bromwasserstoffsäure.

In Berührung mit rauchender Salpetersäure tauscht das Benzol
n Atom Wasserstoff gegen NO_2 aus, indem Nitrobenzol entsteht.

$$\underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{NHO_3} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5(NO_2)}$$

2) Das Toluol siedet bei 111^0 und ist bis jetzt noch nicht im
sten Zustande dargestellt worden. Es lässt sich nicht direkt mit
əm Chlor oder Brom verbinden; die durch die Einwirkung dieser
lemente gebildeten Produkte sind durch Substitution entstanden.

Auch mit den Wasserstoffsäuren verbindet es sich nicht. (Naquet.)

Das einfach gechlorte Toluol C_7H_7Cl ist mit dem Benzylchlorid iden-
sch (siehe Alkohole). Canizzaro hat nachgewiesen, dass es bei der Be-
andlung mit Silberacetat Cl gegen $C_2H_3O_2$ austauscht und eine Ver-
indung entsteht, die bei der Verseifung mit Kaliumhydrat Benzyl-
lkohol liefert.

Beilstein hat indessen gezeigt, dass es auch ein anderes
infach gechlortes Toluol C_7H_7Cl giebt, in welchem sich das Chlor
ur mit Schwierigkeit ersetzen lässt. Nach Kekulé erklärt sich diese
'hatsache, wenn man das Toluol als Methylbenzol betrachtet und
nnimmt, dass im Benzylchlorid die Substitution in der Methylgruppe
ɔr sich geht, während dieselbe bei dem einfach gechlorten Toluol
der Phenylgruppe statt hat. Hiernach sind die Formeln dieser
eiden Körper:

$$C_6H_5.CH_2Cl \quad - \quad C_6H_4Cl.CH_3$$

Benzylchlorid — einfach gechlortes Toluol.

4) Das zweifach gechlorte Toluol giebt beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Benzaldehyd.

$$C_7H_6Cl_2 + HgO = C_7H_6O + Hg''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

Zweifach gechlortes Toluol. — Quecksilberoxyd — Benzaldehyd. — Mercurichlorid.

Nach Naquet ist dieses Chlorid nicht mit demjenigen identisch, welches man durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Benzaldehyd erhält, obwohl beide dieselbe Zusammensetzung haben.

Man sieht leicht ein, dass es drei zweifach gechlorte Toluole von den Formeln

$$C_6H_5CHCl_2,\ C_6H_3Cl_2CH_3 \text{ und } C_6H_4ClCH_2Cl$$

geben kann; die erste stellt das Chlorobenzol, die letzte das zweifach gechlorte Toluol dar.

5) Das dreifach gechlorte Toluol tauscht bei der Einwirkung von Alkalien in alkoholischer Lösung 2Cl gegen O und Cl gegen OH aus, indem Kaliumchlorid, Benzoesäure und Wasser entstehen. (Naquet.)

$$C_7H_5Cl_3 + 3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} O\right) = 3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\Big\} O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O$$

Dreifach gechlortes Toluol. — Kaliumhydrat. — Kaliumchlorid. — Benzoesäure. — Wasser.

Es können vier dreifach gechlorte Toluole bestehen:

$$C_6H_5CCl_3,\ C_6H_4ClCHCl_2,\ C_6H_3Cl_2CH_2Cl \text{ und } C_6H_2Cl_3CH_3.$$

6) In Berührung mit Salpetersäure geht das Toluol in Nitrotoluol über:

$$C_7H_8 + NHO_3 = C_7H_7(NO_2) + H_2O$$

Toluol. — Salpetersäure. — Nitrotoluol. — Wasser.

Nomenclatur. — Folgende Verbindungen dieser Reihe sind bekannt:

das Benzol	C_6H_6
das Toluol	C_7H_8
das Xylol und das mit ihm isomere Aethyl-Benzol	C_8H_{10}
das Cumol	C_9H_{12}
das Cymol	$C_{10}H_{14}$
das Amylbenzol	$C_{11}H_{16}$

Unter den Namen des Cumols und Cymols hat man mehrere Kohlenwasserstoffe vereinigt, die, obwohl sie noch wenig untersucht

sind, dennoch unter sich sehr verschieden zu sein scheinen. Ferner erhält man durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Aceton den unter dem Namen Mesitylen bekannten Kohlenwasserstoff, der mit dem Cumol isomer ist. Ausser diesen sechs Kohlenwasserstoffen giebt es nach Carius noch einen siebenten, das Penten, von der Formel C_5H_4.

Constitution der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n-6}. — Die Versuche von Fittig und Tollens haben dargethan, dass alle in diese Reihe gehörigen Verbindungen sich direkt in der Art aus dem Benzol ableiten lassen, dass man annimmt, es seien in C_6H_6 Methyl, Aethyl oder Amyl an die Stelle von Wasserstoff getreten. Das Toluol ist demnach Methylbenzol. Es ist ersichtlich, dass man isomere Kohlenwasserstoffe darstellen kann, je nachdem man im Benzol mehrere Atome Wasserstoff durch Methyl oder ein einziges Atom Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt, die kohlenstoffreicher als das Methyl sind.

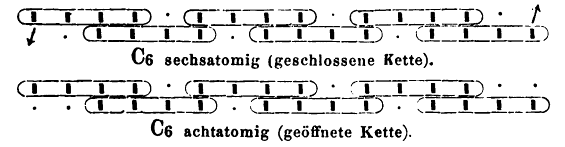
Das Aethylbenzol $C_6H_5C_2H_5$, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von gebromtem Benzol und Aethylbromid dargestellt, ist in seinen Eigenschaften von dem natürlichen Xylol verschieden, welches Fittig und Tollens durch Erhitzen von Natrium mit einem Gemenge von Methylbromid und einfach gebromtem Toluol dargestellt haben.

Die Kenntniss der Constitution der aromatischen Kohlenwasserstoffe steht also mit der Kenntniss der Constitution des Benzols in dem allernächsten Zusammenhang.

Kekulé hat in seiner im Folgenden noch weiter auseinanderzusetzenden Theorie der Phenole das Benzol als eine ringförmig geschlossene Kette dargestellt, die aus sechs Kohlenstoffatomen besteht, von denen jedes mit dem einen benachbarten durch zwei, mit dem andern durch eine Affinität verbunden ist. Demnach bleibt auf jedes Kohlenstoffatom eine Affinität frei, die Gruppe C_6 ist sechsatomig und das Benzol C_6H_6 gesättigt.

Oft kann sich aber die Kette öffnen und die Gruppe C_6 wird dann achtatomig.

Beide Fälle sind in folgenden Figuren dargestellt:



C_6 sechsatomig (geschlossene Kette).

C_6 achtatomig (geöffnete Kette).

Kekulé hat die Beobachtung gemacht, dass bei der Behandlung der aromatischen Verbindungen von zweifellos bekannter Constitution mit Oxydationsmitteln jede Seitenkette durch die Gruppe CO_2H ersetzt wird, indem Säuren entstehen, deren Basicität durch die Anzahl der in der ursprünglichen Verbindung vorhandenen Seitenketten ausgedrückt wird; aus diesen Thatsachen leitet Kekulé eine Methode ab, um die Constitution derartiger Verbindungen, wenn sie nicht bekannt ist, zu erkennen.

Das Cumol C_9H_{12} geht durch Oxydation in die einbasische Benzoesäure über; das Cumol hat demnach nur eine einzige Seitenkette und die Formel C_6H_5,C_3H_7.

Ferner: Das Cymol $C_{10}H_{14}$ giebt bei langsamer Oxydation die einbasische Toluylsäure $C_8H_8O_2$, bei stärkerer Oxydation die zweiatomige und zweibasische Terephtalsäure $C_8H_6O_4$. Das Cymol hat demnach gerade wie die Toluylsäure zwei Seitenketten. Die Formel des Cymols ist demnach $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$; die Formel der Toluylsäure $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$; die der Terephtalsäure $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$.

Kekulé begründet seine Ansicht durch mehrere wichtige Argumente; unter anderen durch die Thatsache, dass das Benzol keine niedrigeren Homologen hat, die es nach der ihm zugetheilten Constitution auch nicht haben kann; denn: entzieht man ihm ein Atom Kohlenstoff, so entsteht die Gruppe C_5, welche von derselben Atomigkeit, wie die Gruppe C_6 ist und desshalb, je nachdem die Kette geschlossen oder geöffnet ist, Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_6 oder C_5H_8 geben würde, welche dem Benzol durchaus nicht homolog sind. Ferner beweist Kekulé, dass sich alle, selbst die complicirtesten aromatischen Verbindungen schliesslich auf das Benzol zurückführen lassen, welche Thatsache, mit den Synthesen von Fittig und Tollens zusammengestellt, darthut, dass das Benzol der Kern aller dieser Verbindungen ist. Denn, bleibt die das Benzol constituirende Gruppirung in allen diesen Verbindungen sozusagen unberührt, so ist man zu der Annahme gezwungen, dass der Kohlenstoff darin anders angeordnet ist, wie im Methyl-, Aethyl- und Amyl-Molekül, die sich unter Bildung complicirterer Verbindungen an diese Gruppirung anlegen.

Die von Kekulé aufgestellte Hypothese giebt auch über sehr wichtige Isomerien Aufschluss, über welche man sich bis dahin keine Rechenschaft geben konnte.

Wenn es auch noch einzelne Thatsachen giebt, die sich nach der besprochenen Theorie nicht einfach erklären lassen, so ist sie doch bis jetzt diejenige, welche eine grosse Anzahl von, ohne sie unerklärbaren, Thatsachen verständlich macht, und aus diesem Grunde sehr wichtig.

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-8}. — Von dieser Reihe ist nur das Phenylen C_6H_4, das Cinnamol C_8H_8 und das mit diesem isomere Metastyrol bekannt; da das Phenylen kaum untersucht ist, betrachten wir hier nur das Cinnamol und seine Isomerien.

Darstellung. Das Cinnamol, Styrol, erhält man durch Destillation eines Gemenges von einem Theil Zimmtsäure und vier Theilen Bariumoxyd.

$$\underset{\text{Zimmtsäure.}}{C_9H_8O_2} + \underset{\text{Bariumoxyd.}}{BaO} = \underset{\text{Cinnamol.}}{C_8H_8} + \underset{\text{Bariumcarbonat.}}{CBaO_3}$$

Es lässt sich auch durch Destillation von Storax mit Sodalösung darstellen. Es verwandelt sich beim Erhitzen auf 300° in ein festes Polymer, das Metastyrol, welches bei der Destillation wieder in Cinnamol übergeht. Längere Zeit hindurch hat man geglaubt, dass das aus Storax und Sodalösung dargestellte Cinnamol, welches man Styrol nannte, mit dem aus Zimmtsäure dargestellten nur isomer sei, es war das ein Irrthum; beide Produkte sind identisch.

Eigenschaften. Das Cinnamol wird durch Brom und Chlor angegriffen, indem ein Bibromid $C_8H_8Br_2$ und ein Bichlorid $C_8H_8Cl_2$ entstehen. Behandelt man diese letzteren Verbindungen mit alkoholischem Kaliumhydrat, so scheinen sie HCl und HBr zu verlieren, indem gechlortes oder gebromtes Cinnamol zurückbleibt. Das Cinnamol ist hiernach als ein zweiatomiges Radikal anzusehen.

Nach Laurent giebt es auch ein Chlorid des zweifach gechlorten Cinnamols, welches die Formel $C_8H_6Cl_2Cl_6$ besitzt. Bestätigt sich dieses, so muss das Styrol als sechsatomiges Radikal angesehen werden.

Das Metastyrol ist fest und wirkt nur schwer auf Brom ein. Seine Formel ist augenscheinlich ein Vielfaches von C_8H_8, ist aber bis jetzt mit Genauigkeit noch nicht festgestellt worden.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure geben alle diese Kohlenwasserstoffe Nitrosubstitutionsprodukte.

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-10}. — Von dieser Reihe ist bis jetzt nur ein Kohlenwasserstoff bekannt und selbt der nur wenig erforscht; er entsteht bei der Behandlung von Cholesterin

mit wasserentziehenden Mitteln und hat die Formel $C_{26}H_{42}$. Wahrscheinlich lässt sich durch Erhitzen von gebromtem Cinnamol mit Natriumalkoholat ein anderer in diese Reihe gehöriger Kohlenwasserstoff darstellen.

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-12}. — In diese Reihe gehören nur das Naphtalin und seine Isomeren.

Das Naphtalin ist ein fester Kohlenwasserstoff, der bei der Fabrikation des Leuchtgases als Nebenprodukt auftritt. Es ist farblos, von unangenehmem, theerigem Geruch, scharfem, aromatischem Geschmack. Es besitzt bei 18° ein spec. Gew. von 1.153. Durch Sublimation oder aus alkoholischer Lösung lässt es sich in sehr dünnen rhombischen Blättchen krystallisirt erhalten. Aus der langsam verdampfenden ätherischen Lösung dagegen schiesst es in schönen, viel grösseren Krystallen an.

Es verbindet sich direkt mit vier Atomen Chlor oder Brom, weitergehende Verbindungen sind durch Substitution erhalten, und daher das Naphtalintetrabromid und -tetrachlorid als gesättigte Verbindungen anzusehen. Man ist zu der Annahme berechtigt, dass auch der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, welcher entsteht, wenn man alles Chlor oder Brom durch Wasserstoff ersetzt, gesättigt sein würde.

Durch trockene Destillation des Calciumbenzoats erhält man nach Chancel zwei dem Naphtalin isomere Körper. Bis jetzt sind dieselben noch nicht in einer ihre nähere Untersuchung ermöglichenden Menge dargestellt worden, so dass auch ihre Sättigungscapacität unbekannt ist.

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-16}. — In diese Reihe gehört das Stilben $C_{14}H_{12}$, welches man durch Destillation von Schwefelbenzen darstellt.

Ausser diesen Reihen ist kein Kohlenwasserstoff mit Sicherheit bekannt. Man hat zwar die Existenz eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{32}H_{32}$, also von der allgemeinen Formel C_nH_{2n-32} angezeigt, indessen ist die Existenz dieses Körpers noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Kohlenwasserstoff-Radikale.

Jeder gesättigte Kohlenwasserstoff bildet unter Verlust von einem, eien . . . *n* Atomen Wasserstoff ein-, zwei-. . . etc. *n* atomige Radikale.

Wir haben zu betrachten: 1) diese Radikale selbst; 2) die Proikte, die aus ihnen entstehen. Der Gleichmässigkeit halber schliessen ir die Betrachtungen aller dieser Produkte unmittelbar an die Beachtung der Hydrate dieser Radikale, d. h. an die Alkohole an.

Es ergiebt sich hieraus naturgemäss eine Eintheilung in zwei heile: 1) die Betrachtung der Radikale an und für sich: 2) die etrachtung der Alkohole.

In einem gesonderten Abschnitt sollen dann diejenigen Abkömmige der Radikale, die dem Ammoniaktypus angehören und diejenigen rer binäuern Verbindungen, welche metallhaltig sind, betrachtet erden.

Radikale an und für sich.

Radikale von unpaarer Atomigkeit. Lässt man auf die Jodide lieser Radikale Zink einwirken, so spaltet sich das Jod als Zinkjodid .b, während ein Kohlenwasserstoff frei wird.

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\Big) + Zn = \begin{matrix}Zn\\J_2\end{matrix}\Big\} + C_4H_{10}$$

Aethyljodid. Zink. Zinkjodid:

Kohlenwasserstoffe, welche mit den vorgenannten identisch sind, erhält man durch Elektrolyse die Kaliumsalze der einatomigen Säuren. In diesem Falle entsteht aber nicht der Kohlenwasserstoff, den man aus dem Jodderivat des der angewandten Säure entsprechenden Alkohols erhalten würde, sondern sein zweites unteres Homolog.

Während man also beispielsweise aus dem Aethyljodid den Kohlenwasserstoff C_4H_{10} erhält, liefert die Elektrolyse des Kaliumacetats die Verbindung C_2H_6.

$$H_2O + 2C_2H_3KO_2 = CK_2O_3 + H_2 + CO_2 + C_2H_6$$

Wasser. Kaliumacetat. Kaliumcarbonat. Wasserstoff. Kohlensäureanhydrid.

Bis in die Neuzeit hat man in diesen Kohlenwasserstoffen die freien einatomigen Radikale zu erblicken geglaubt, man hatte

beispielsweise die Verbindungen C_4H_{10} als $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$, die Verbindung[e]
C_2H_6 als $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$, dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ entsprechend, aufgefasst.

Neuere Versuche machen aber die früher diesen Verbindungen zug[e]theilte Constitution unwahrscheinlich. Ihr Molekül ist einfach un[d] müssen sie an die Seite der bereits betrachteten Kohlenwasserstof[fe] gestellt werden, von welchen sie in diesem Falle nur physikalisc[he] Isomere sein würden.

Von diesem Gesichtspunkte aus und unter der Annahme, dass s[ie] nicht vollständig identisch seien, würde das freie Methyl C_2H_6 ein ei[n]faches physikalisches Isomer des Aethylwasserstoffs, das freie Aeth[yl] C_4H_{10} ein solches des Butylwasserstoffs sein.

Die einatomigen Kohlenwasserstoffe können also wahrscheinli[ch] für sich nicht im Zustande der Freiheit bestehen und treten nur [in] den Gruppen der Verbindungen, die sich davon ableiten, auf.

Bis jetzt sind nur zwei Reihen einatomiger Radikale bekan[nt]. Es sind folgende:

Erste Reihe.

Das Methyl	$C\ H_3$
„ Aethyl	$C_2\ H_5$
„ Propyl	$C_3\ H_7$
„ Butyl	$C_4\ H_9$
„ Amyl	$C_5\ H_{11}$
„ Hexyl, Capronyl	$C_6\ H_{13}$
„ Heptyl, Oenanthyl	$C_7\ H_{15}$
„ Octyl, Capryl	$C_8\ H_{17}$
„ Nonyl	$C_9\ H_{19}$
„ Decyl	$C_{10}H_{21}$
„ Undecyl	$C_{11}H_{23}$
„ Bidecyl	$C_{12}H_{25}$
„ Tridecyl	$C_{13}H_{27}$
„ Tetradecyl	$C_{14}H_{29}$
„ Pentadecyl	$C_{15}H_{31}$
„ Hexadecyl, Cetyl	$C_{16}H_{33}$
„ Ceryl	$C_{27}H_{55}$
„ Myricyl	$C_{30}H_{61}$

Zweite Reihe.

Dss Phenyl	$C_6\ H_5$
„ Benzyl	$C_7\ H_7$

Das Toluyl	$C_8 H_9$
„ Xylyl	$C_9 H_{11}$
„ Cumyl	$C_{10}H_{13}$

Die einatomigen Radikale der anderen Reihen haben dieselbe Zusammensetzung wie die später aufzuführenden dreiatomigen Radikale. Vielleicht sind sie von letzteren durch den gegenseitigen Sättigungsgrad ihres Kohlenstoffs unterschieden, vielleicht unterscheiden sie sich gar nicht davon. Im letzteren Falle würden die Körper, in welchen sie monovalent auftreten, einfache ungesättigte Moleküle sein. Von solchen Radikalen kennt man:

Das Radikal des Chloroforms . . .	$C H'''$
„ Acetylenyl	C_2H_3'''
„ Allyl oder Glyceryl	C_3H_5'''
„ Valerylenyl	C_5H_9'''
Ein Radikal.	C_6H_{11}'''
Das Radikal des Zimmtalkohols . . .	C_9H_9'''

Gleichfalls kennt man nur eine sehr geringe Zahl von fünfatomigen Radikalen, nämlich: das Radikal $C_6H_7^V$, welches in dem Pinit $\left.\begin{matrix}C_6H_7^V\\H_5\end{matrix}\right\}O_5$ vorkommt, und das Radikal $C_{10}H_7$, welches sich aus dem vieratomigen Naphtalin durch Verlust von H ableiten lässt und dessen Monohydrat $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7^V\\H\end{matrix}\right\}O$ neuerdings entdeckt wurde.

Möglicherweise gehört auch das im Borneokampfer vorkommende Radikal $C_{10}H_{17}$ in diese Gruppe, indessen ist die Sättigungscapacität dieses letzteren noch wenig bekannt.

Körper, in welchen Kohlenwasserstoffradikale von einer die Zahl 5 überschreitenden Atomigkeit auftreten, sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Radikale von paarer Atomigkeit. Diese Radikale haben dieselbe Zusammensetzung, wie die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe, deren Existenz wir als theoretisch möglich angenommen haben.

Es ist schwer zu entscheiden, ob sie mit diesen Kohlenwasserstoffen identisch sind oder nicht, mit anderen Worten, ob sie an und für sich als Radikale, d. h. als ungesättigte Moleküle, in Freiheit bestehen können, oder ob die Kohlenwasserstoffe von ihrer Zusammensetzung im freien Zustande gesättigt sind und dieses auch in Berührung mit gewissen Reagentien bleiben.

Dass unvollständige Moleküle bestehen können, ist ausser Zweifel, indem das Phosphorprotochlorid, das Ammoniak, das Kohlenoxyd,

ganz gewiss als derartige Moleküle aufzufassen sind. Ob auch solche Moleküle im speciellen Falle der Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs bestehen können, wissen wir nicht.

Wie dem auch sei, bilden sich, unter der Annahme, dass die Radikale von paarer Atomigkeit ebensowenig wie die von unpaarer Atomigkeit für sich im Zustand der Freiheit bestehen können, ihre Verbindungen leicht aus den Kohlenwasserstoffen, welche zufolge dieser Hypothese ihre Isomere sein würden.

Alkohole.

Die Alkohole sind Körper, welche aus einem fundamentalen Kohlenwasserstoff durch Substitution von Hydroxyl für Wasserstoff entstehen.

$$C_2\left\{\begin{matrix} H_3 \\ \overline{H_3} \end{matrix}\right. \qquad C_2\left\{\begin{matrix} OH \\ H_2 \\ \overline{H_3} \end{matrix}\right.$$

Aethylwasserstoff. Aethylalkohol.

Da der Wasserstoff des Hydroxyls nur durch den Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, kann man sagen, dass der Sauerstoff ein Atom Wasserstoff mit der Gruppe C_2H_5 verbindet; mit andern Worten, dass der Alkohol ein Hydrat dieses Radikales ist.

$$C_2H_5 \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Aethyl. Aethylhydrat. (Alkohol.)

Man ersieht, dass die beiden erwähnten Formeln des Alkohols dieselbe Thatsache ausdrücken und gleichbedeutend sind, so dass man je nach dem Zwecke, welche man erreichen will, nach Gutdünken eine oder die andere anwenden kann.

Es giebt Alkohole, die aus der Substitution eines einzigen Hydroxyls für Wasserstoff entstanden sind, es sind die einatomigen Alkohole. Andere, in welchen zwei, drei Hydroxyl-Moleküle für Wasserstoff eingetreten sind, nennt man zwei-, dreiatomige Alkohole. Man kennt Alkohole, deren Atomigkeit bis zur Zahl sechs geht.

Einatomige Alkohole.

Die einatomigen Alkohole enthalten nur ein einziges typisches Wasserstoffatom. Dieser Wasserstoff lässt sich entweder noch einmal

durch dasselbe Alkoholradikal ersetzen, wo dann ein *eigentlicher Aether* entsteht, oder durch das Radikal eines anderen Alkohols, indem ein *gemischter Aether* entsteht, oder durch ein Säureradikal, wodurch man einen *zusammengesetzten Aether* erhält. Ausserdem können diese Alkohole die Gruppe OH gegen Chlor, Brom, Jod und Fluor austauschen.

Sind demnach die Alkohole die *Hydrate* der Kohlenwasserstoffe, so sind die *eigentlichen* Aether deren *Anhydride*, die *gemischten Aether* die doppelten *Anhydride*. Die Haloidverbindungen entsprechen den Haloidsalzen und die *zusammengesetzten* Aether den *sauerstoffhaltigen* Salzen.

Man hat die einatomigen Alkohole in primäre, secundäre und tertiäre etc. eingetheilt, je nach der Art, in welcher in ihnen die verschiedenen Kohlenstoffatome unter einander verbunden sind.

Sind die Kohlenstoffatome in der Weise vereinigt, dass die in der Mitte befindlichen zwei und die an den Enden nur eine Affinität mit den benachbarten Kohlenstoffatomen austauschen, so hat man es mit den primären Alkoholen zu thun; zu diesen gehört beispielsweise der Aethylalkohol, der Propylalkohol, der Butylalkohol etc.

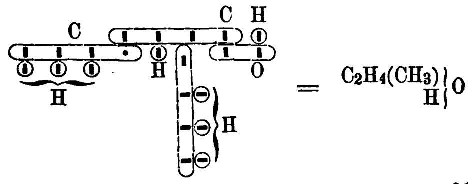
$$= \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aethylalkohol.

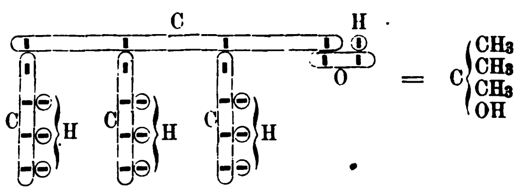
$$= \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

Propylalkohol.

Hat man in einem primären Alkohol ein H durch ein Radikal z. B. Methyl CH_3 ersetzt, so erhält man einen *secundären* Alkohol. Ersetzt man darin zwei H durch zwei Methyl, so entsteht ein *tertiärer* Alkohol. Beispielsweise ist der Isopropylalkohol



ein secundärer Alkohol und der dreimal methylirte Methylalkohol



ein tertiärer Alkohol.

Bis jetzt kennt man nur primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Von diesen allen sind die primären Alkohole die bei weitem am besten erforschten und die wichtigsten.

Einatomige primäre Alkohole.

Darstellung. Man erhält diese Alkohole entweder aus den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen oder aus den als Radikale von unpaarer Atomigkeit auftretenden Kohlenwasserstoffen oder aus den Aldehyden; ferner aus den zusammengesetzten Ammoniaken, endlich aus den Glycolen.

Erstes Verfahren. Zur Darstellung der Alkohole aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen behandelt man letztere mit Chlor oder Brom. Man erhält auf diese Weise ein einmal gechlortes oder gebromtes Substitutionsprodukt, welches mit dem Chlorid oder dem Bromid des entsprechenden Alkoholradikales identisch ist. Dieses Produkt liefert bei der Behandlung mit Silberacetat oder Kaliumacetat den Essigaether (Acetat des Alkoholradikales) und dieser setzt sich bei der Behandlung mit Kaliumhydrat in Kaliumacetat und Alkohol um.

1) $$\underset{\text{Methylwasserstoff.}}{CH_4} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Methylchlorid.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

2) $$\underset{\text{Methylchlorid.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Silberacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Methylacetat.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Silberchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

3) $$\underset{\text{Methylacetat.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Zweites Verfahren. Die Kohlenwasserstoffe, welche die Rolle von Radikalen von paarer Atomigkeit spielen, können sich, je nach ihrer Sättigungscapacität, mit einem oder mehreren Molekülen Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure vereinigen. Sind sie nur mit einem einzigen Molekül dieser Säuren verbunden, so lassen sich diese Verbindungen gerade wie im vorhergehenden Falle durch die successive Einwirkung von Silberacetat und Kaliumhydrat in Alkohol verwandeln.

$$\underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4''} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aethylchlorid.}}{C_2H_5Cl}$$

Die Ansicht Berthelot's, des Entdeckers dieses Verfahrens, dass dasselbe ein allgemeines sei, wurde später von Wurtz als nicht richtig erkannt, indem sich nur der gewöhnliche Aethylalkohol auf diese Weise darstellen lässt. In allen anderen Fällen erhält man die Isomere der wahren Alkohole. (Siehe Pseudoalkohole.)

Ein anderer Weg zur Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Alkohole besteht darin, dass man sie mit concentrirter Schwefelsäure verbindet und dann das Produkt mit Wasser destillirt.

$$1)\quad \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4''} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}$$

$$2)\quad \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Auch bei dieser Darstellung scheinen nur im Falle des gewöhnlichen, des Aethylalkohols und des Propylalkohols die wahren Alkohole, sonst aber Pseudoalkohole zu entstehen, auch ist die Methode weniger allgemein als die vorhergehende, denn die Schwefelsäure modificirt gewisse Kohlenwasserstoffe und wandelt sie in Polymere um, auf welche sie dann weiter keine Einwirkung hat.

Drittes Verfahren. Aus den Aldehyden lassen sich die Alkohole auf zwei verschiedenen Wegen darstellen.

Einmal lässt man alkoholisches Kaliumhydrat auf Aldehyd einwirken; es entsteht das Kaliumsalz der dem Aldehyd entsprechenden Säure und gleichzeitig der Alkohol derselben Reihe.

$$2C_7H_6O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzaldehyd. Kaliumhydrat. Kaliumbenzoat. Benzylalkohol.

Diese Methode ist nur bei den Alkoholen der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n-7} (der aromatischen Reihe) anwendbar. Doch hat Fittig durch eine kleine Modification, indem er das alkoholische Kaliumhydrat durch gelöschten Kalk ersetzte, den Oenanthylaldehyd $C_7H_{14}O$ in Heptylalkohol $C_7H_{16}O$ und den Valeraldehyd $C_5H_{10}O$ in Amylalkohol $C_5H_{12}O$ umgewandelt.

Die zweite Methode besteht darin, dass man nascirenden Wasserstoff auf die Aldehyde einwirken lässt und zwar mit Hülfe von Natriumamalgam. Nach dieser Methode lassen sich nicht blos die Aldehyde, sondern auch die ihnen isomeren Verbindungen in Alkohole umwandeln.

So entsteht z B. gewöhnlicher Alkohol, ob man nascirenden Wasserstoff, sei es auf Aldehyd oder auf sein Isomer, das Aethylenoxyd, einwirken lässt.

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C_2H_6O$$

Aldehyd oder Aethylenoxyd. Wasserstoff. Alkohol.

Vierte Methode. Behandelt man Ammoniak mit salpetriger Säure, so entsteht Wasser und freier Stickstoff.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

Ammoniak. Salpetrige Säure. Wasser. Stickstoff.

Nimmt man an, dass im Ammoniak ein Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradikal ersetzt sei, wie dies in den zusammengesetzten Ammoniaken der Fall ist, so muss in einem der zwei bei der Reaktion sich bildenden Wassermolekülen ein Wasserstoffatom durch das Alkoholradikal ersetzt sein.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

Aethylamin. Salpetrige Säure. Wasser. Alkohol. Stickstoff.

In diesem Falle geht der entstandene Alkohol in Berührung mit einem Ueberschuss von salpetriger Säure in salpetrigsaures Aethyl über, so dass man stets zur Vervollständigung des Versuchs den gebildeten Aether durch Kaliumhydrat zersetzen muss.

Fünftes Verfahren. Auch aus den Glycolen lassen sich einatomige Alkohole darstellen, wenn man das Monochlorhydrin des Glycols mit nascirendem Wasserstoff in Berührung bringt. Das Chlor wird durch den Wasserstoff ersetzt, indem zugleich der Alkohol entsteht.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cl \\ H_2 \\ H_2 \\ OH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2 \\ OH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\}$$

Glycolmonochlorhydrin. Wasserstoff. Alkohol. Chlorwasserstoffsäure.

Eigenschaften. 1) Einwirkung von Oxydationsmitteln. Alle Alkohole können in Berührung mit Oxydationsmitteln 2H verlieren, die durch nichts ersetzt werden. Es entstehen dann die sogenannten Aldehyde. Die Alkohole können aber auch H_2 gegen O umtauschen und dann entstehen Säuren.

1) $$2C_2H_6O + O_2 = 2H_2O + 2C_2H_4O$$

Alkohol. Sauerstoff. Wasser. Aldehyd.

2) $$C_2H_6O + O_2 = H_2O + C_2H_4O_2$$

Alkohol. Sauerstoff. Wasser. Essigsäure.

2) Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln. — In Berührung mit wasserentziehenden Mitteln können die Alkohole unter Verlust von H_2O in einen Kohlenwasserstoff übergehen.

$$C_2H_6O = H_2O + C_2H_4$$

Alkohol. Wasser. Aethylen.

Verlieren zwei Moleküle des Alkohols ein Molekül Wasser H_2O, so entstehen die eigentlichen Aether:

$$2C_2H_6O = H_2O + C_4H_{10}O$$

Alkohol. Wasser. Aether.

Diese Reaktionen gehen indessen nur in der Reihe der Alkohole, die den Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n+2} entsprechen (Fettreihe), glatt vor sich.

3) Einwirkung von Phosphorchlorid, -bromid und -jodid. — Mit Chlor-, Brom- oder Jodphosphor behandelt, tauschen die Alkohole den Rest HO gegen Chlor, Brom oder Jod aus, indem ein Chlorid, Bromid oder Jodid des Alkoholradikals, ferner phosphorige Säure oder Phosphorsäure, je nachdem man zur Darstellung die Maximum- oder Minimumverbindungen des Phosphors anwandte, und endlich die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms oder Jods entstehen.

$$4\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + PCl_5 + 4\left(\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}PO'''\\H_3\end{matrix}\Big\}O_4$$

Alkohol. Phosphorperchlorid. Aethylchlorid. Chlorwasserstoff. Phosphorsäure.

Diese Reaktion hat zwei Phasen, wie es die folgenden Gleichungen ersichtlich machen:

Erste Phase.

$$\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O + PCl_5 = PCl_3O + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}$$

Alkohol. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff. Aethylchlorid

Zweite Phase.

$$3\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + PCl_3O = \begin{matrix}PO'''\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3 + 3\left(\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

Alkohol. Phosphoroxychlorid. Phosphorsäure. Aethylchlorid.

4) Einwirkung von Säuren. — Bei der Behandlung mit Säuren bei einer Temperatur, die je nach der Stärke derselben verschieden ist, gehen die Alkohole durch doppelte Zersetzung in Wasser und einen zusammengesetzten Aether über.

$$\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Alkohol. Essigsäure. Essigäther. (Aethylacetat.) Wasser.

Da diese Aether durch Wasser zersetzt werden, tritt bei diesen Reaktionen stets ein Augenblick ein, wo das gebildete Wasser die von der Verwandtschaft des Alkohols und der Säure herrührende umgekehrte Einwirkung neutralisirt. Die Einwirkung hört dann auf, obwohl das Gemisch noch eine gewisse Menge Säure und Alkohol in freiem Zustand enthält. Hieraus schloss Berthelot, dass die zusammengesetzten Aether nicht mit den Salzen zu vergleichen seien, indem eine derartige Erscheinung bei letzteren nicht beobachtet werde. Dieser Schluss scheint nicht gerechtfertigt, da die in Rede stehende Erscheinung mit den gegenseitigen Verwandtschaftskräften der in Berührung befindlichen Körper, keineswegs aber mit der Constitution der sich bildenden Verbindungen im Zusammenhange steht.

Wahrscheinlich würde man, wenn man, anstatt starke Säuren mit Kaliumhydrat in Berührung zu bringen, schwache Säuren auf Zinn- und Antimonhydrat einwirken lässt, bei diesen Mineralverbindungen ähnliche Erscheinungen beobachten, wie sie sich beim Alkohol bemerklich machen.

Je nachdem die Säure, die man auf einen Alkohol einwirken lässt, ne Wasserstoff- oder eine Sauerstoffsäure ist, entsteht ein einfacher er ein zusammengesetzter Aether.

5) Einwirkung der Alkalien auf die Alkohole. — In Behrung mit schmelzendem Kaliumhydrat entweicht Wasserstoff aus n Alkoholen, indem das Kaliumsalz der ihnen entsprechenden Säure ntsteht.

$$\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\{\begin{matrix}H_3\\H_2\\OH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\{\begin{matrix}H_3\\O\\OK\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Alkohol. Kaliumhydrat. Kaliumacetat. Wasserstoff.

6) Einwirkung der Haloidmetalloide. — Durch Chlor und rom verlieren die Alkohole zunächst zwei Wasserstoffatome, die icht ersetzt werden, die übrigen werden dann sämmtlich mit Ausahme eines einzigen, welches wahrscheinlich den typischen Wassertoff des Alkohols darstellt, durch die Haloidelemente ersetzt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 5\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C_2HCl_3O$$

Alkohol. Chlor Chlorwasserstoff. Chloral.

7) Einwirkung der Alkalimetalle. — Die Alkalimetalle wirken mit Heftigkeit auf die einatomigen Alkohole ein. Es entweicht Wasserstoff, und das Metall tritt an dessen Stelle.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Alkohol. Kalium. Kaliumalkoholat. Wasserstoff.

8) Einwirkung des Wasserstoffs. — Viele Alkohole derjenigen Reihen, welche weniger wasserstoffreich sind als die von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+2}O$, können sich mit nascirendem Wasserstoff verbinden und in wasserstoffreichere Alkohole einer anderen Reihe übergɘhen Der Allylalkohol und Zimmtalkohol (letzterer indessen nur wahrscheinlich) haben diese Eigenschaft.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

Allylalkohol. Wasserstoff. Propylalkohol.

Es scheint, dass die Alkohole sich auch direkt mit Brom verbinden können. Reboul hat wenigstens nachgewiesen, dass dieses bei den von ihnen abgeleiteten Aethern der Fall sein kann.

Aether der primären Alkohole.

Wie bereits bemerkt, versteht man unter Aethern eine Reihe von Körpern, die man sich bald als aus der Substitution eines Säure- oder Alkoholradikals an Steile des im Alkohol enthaltenen typischen Wasserstoffs bald als aus der Substitution eines Haloidmetalloids für das Hydroxyl der Alkohole entstanden denken kann.

Wir theilen die Aether in zwei grosse Klassen, in Aether mit Säureradikalen und in solche, die keine Säureradikale enthalten.

Aether mit Säureradikalen. Unter diesen haben wir zwischen einfachen und zusammengesetzten Aethern zu unterscheiden.

Einfache Aether. — Darstellung. — Man bereitet sie, indem man entweder die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms oder Jods oder die Phosphorverbindungen dieser Metalloide auf die Alkohole einwirken lässt. Ferner lassen sie sich noch erhalten, indem man für den Wasserstoff des fundamentalen Kohlenwasserstoffs der Reihe Chlor, Brom oder Jod eintreten lässt. Die Cyanaether stellt man durch doppelte Zersetzung dar, indem man Kaliumcyanid auf die chlorwasserstoffsauren Aether oder auf die Kaliumsalze der sauren Aether einwirken lässt.

$$\underset{\text{Kalium-cyanid.}}{\left.\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kaliumamyl-sulfat}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_5H_{11}\\K\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Amylcyanid.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\CN\end{matrix}\right\}}$$

Eigenschaften. — α. Die einfachen Aether geben bei der Behandlung mit Zink ein Haloidsalz des Zinks und eine Verbindung des Zinks mit dem Alkoholradikal. Letzterer Körper setzt in Berührung mit einer neuen Menge des einfachen Aethers einen Kohlenwasserstoff in Freiheit, der bis jetzt für das freie Alkoholradikal angesehen wurde, wahrscheinlich aber eine ganz andere Constitution besitzt. (Siehe Kohlenwasserstoffradikale.)

$$\underset{\text{Aethyljodid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Zink.}}{2Zn} = \underset{\text{Zinkjodid.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Zinkaethyl.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Zinkaethyl.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Aethyljodid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Zinkjodid.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\}} + C_4H_{10}$$

β. Die einfachen Aether wandeln sich mit Wasser und Zink bei

)O⁰ in den fundamentalen Kohlenwasserstoff der Reihe um. (Siehe esättigte Kohlenwasserstoffe.)

γ. In Berührung mit Silber- oder Kaliumsalzen erleiden die einichen Aether durch doppelte Zersetzung eine Veränderung. Es entteht ein Metallsalz des Haloids und ein zusammengesetzter Aether.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$$

Aethylchlorid. Silberacetat. Silberchlorid. Aethylacetat. (Essigäther.)

Zusammengesetzte Aether. — Darstellung. — Zur Darstellung dieser Verbindungen giebt es fünf Wege:

α. Man mischt die Säure mit dem Alkohol. Ist die Säure stark, so geht die Reaktion schon in der Kälte vor sich, ist sie schwach, so hat man das Gemenge in zugeschmolzenen Röhren auf Temperaturen zu erhitzen, die sich in ihrer Höhe nach der Natur der in Berührung befindlichen Körper richten.

β. Man lässt ein Silbersalz auf den einfachen Aether des Alkohols einwirken, von welchen man einen zusammengesetzten Aether darstellen will.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O$$

Benzoylchlorid. Silberacetat. Silberchlorid. Benzoylacetat.

γ. Man lässt das Chlorid eines Säureradikals auf einen Alkohol oder sein Natriumderivat einwirken. Es entsteht dann neben Chlorwasserstoffsäure resp. Metallchlorid ein zusammengesetzter Aether.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Natriumalkoholat. Butyrylchlorid. Aethylbutyrat. (butters. Aethyl.) Natriumchlorid.

δ. Man lässt ein Säureanhydrid auf Alkohol oder einen einfachen Aether einwirken.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Alkohol. Essigsäureanhydrid. Aethylacetat. Essigsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + SO_2O = \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O_2$$

Aether. (Aethyloxyd.) Schwefelsäureanhydrid. Neutrales Aethylsulfat.

ε. Man lässt eine Säure in Gegenwart einer stärkeren Säure, z. B. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, auf Alkohol einwirken. Wahrscheinlich hat die hierbei vor sich gehende Umsetzung zwei Phasen, indem sich bei Anwendung z. B. von Schwefelsäure zunächst ein saurer Schwefelsäureäther bildet, aus dem bei seiner Berührung mit der zweiten Säure unter Rückbildung von Schwefelsäure ein zusammengesetzter Aether entsteht.

Erste Phase.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol. Schwefelsäure. Aethyl-Schwefelsäure. Wasser.

Zweite Phase.

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Aethylschwefelsäure. Benzoësäure. Schwefelsäure. Aethylbenzoat.

Ersetzt man die Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure, so entsteht anfangs einen Chlorwasserstoffsäureäther, der bei seiner Einwirkung auf die Säure die Chlorwasserstoffsäure unter Entstehung eines zusammengesetzten Aethers zurückbildet.

Erste Phase.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Butylalkohol. Chlorwasserstoff. Butylchlorid. Wasser.

Zweite Phase.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\CHO\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Butylchlorid. Ameisensäure. Butylformiat. Chlorwasserstoffsäure.

Zusammengesetzte Aether mehratomiger Säuren. — Die vielatomigen Säuren können genau so viel verschiedene Aether bilden, als sie typische Wasserstoffatome enthalten. Der gebildete Aether ist neutral, wenn die Gesammtheit des typischen Wasserstoffs durch Alkoholradikale ersetzt ist.

Wird dieser Wasserstoff nur zum Theil vertreten, so erhält man saure Aether, deren basischer Wasserstoff auch durch ein Metall ersetzbar ist.

Die neutralen Aether dieser Säuren erhält man ohne Schwierigkeit nach den verschiedenen bereits erwähnten Methoden.

Die sauren Aether stellt man gewöhnlich dar, indem man einen Alkohol mit einer zweiatomigen Säure erhitzt und die Verbindung mit einer Base sättigt, welche den Ueberschuss von Säure ausfällt und zugleich ein lösliches Salz mit dem gebildeten sauren Aether bildet. Aus letzterer Verbindung scheidet man den Aether ab, indem man das darin enthaltene Metall durch eine passende Säure entfernt.

Dieselben Aether lassen sich auch durch unvollkommene Verseifung der neutralen Aether darstellen.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$$

Neutrales Aethyloxalat. Kaliumhydrat. Alkohol. Kaliumäthyloxalat.

Zur Darstellung der ein- und zweisäurigen Aether der dreiatomigen Säuren bedient man sich dieser Methode mit grossem Vortheil.

Eigenschaften der zusammengesetzten Aether. — Behandelt man die zusammengesetzten Aether mit Basen, so entsteht ein Metallsalz und der Alkohol wird zurückgebildet. Man hat diese doppelte Zersetzung *Verseifung* genannt. Bei erhöhter Temperatur werden die sauren Aether schon durch Wasser allein verseift.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigæther. Kaliumhydrat. Kaliumacetat. Alkohol.

Aether ohne Säureradikale. — Diese Aether enthalten zwei Alkoholradikale, die durch Vermittelung des Sauerstoffs zusammenhängen. Sind diese beiden Radikale unter sich identisch, so ist der Aether ein *eigentlicher Aether*. Sind sie verschieden, so nennt man die Verbindung einen *gemischten Aether*.

Eigentliche Aether. — *Darstellung.* — Nach vier verschiedenen Methoden erhält man diese Verbindungen aus ihren Alkoholen.

α. Indem man den Alkohol mit stark wasserentziehenden Körpern, z. B. mit geschmolzenem Zinkchlorid, erwärmt: unter Abgabe eines Moleküls Wasser verbinden sich zwei Moleküle Alkohol zu dem Aether.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol. Aethyloxyd. (Aether.) Wasser.

Die wasserentziehenden Körper lassen sich in manchen Fällen (fast indifferente Körper, wie z. B. Quecksilberjodid, ersetzen; der: Körper dienen zum Centrum der Zersetzung, so dass der Alkoh(sich selbst in ähnlicher Weise wie auf eine Säure einwirken ka

β. Man lässt den Alkohol auf eine starke vielatomige Säure ken. Es entsteht eine Reihe von doppelten Zersetzungen, die jenigen analog ist, die wir bei der fünften Methode zur Darste der zusammengesetzten Aether erwähnt haben.

Erste Phase.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Alkohol. Schwefelsäure. Aethylschwefelsäure. Wasser.

Zweite Phase.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

Alkohol. Aethylschwefelsäure. Schwefelsäure. Aether.

Die in der zweiten Phase der Reaktion zurückgebildete beginnt den Cyclus der vorhergehenden Umwandlungen von N Daraus folgt, dass eine relativ geringe Menge einer mehrbas Säure fast unbegrenzte Mengen von Alkohol in Aether umzuwa im Stande ist, indem eine Grenze nur durch die Bildung secu Produkte erreicht werden kann.

Diese Theorie der Aetherbildung wurde von Willia in folgender Weise bewiesen:

Er stellte einen sauren Aether des Amylalkohols (die A schwefelsäure) dar und liess bei gelinder Wärme über diese Strom von gewöhnlichem Alkoholdampf streichen.

Es ist klar, dass wenn, wie dies die Theorie annimmt, der aus den Zersetzungen und successiven Rückbildungen des Aethers herrührt, die Mengen dieses letzteren, die man bei digung der Operation im Apparat findet, nicht von derselben Bil art sind, wie die zu Anfang daselbst befindlichen. Hieraus folgt, wenn die Theorie richtig ist, man bei Anstellung des soeben be benen Versuchs nach Beendigung der Operation im Apparat sauren Aether finden muss, der von dem zu Anfang darin l lichen verschieden ist, was in der That der Fall ist. Zudem mus während der ganzen Dauer der Zersetzung des anfänglich gebi

uren Aethers nicht gewöhnlicher Aether entwickeln, sondern ein mischter Aether, welcher aus den Radikalen der beiden zusammen Berührung befindlichen Alkohole besteht. Auch dieses hat der ersuch bestätigt.

Folgende Gleichungen machen das Verständniss dieser Schlussfolgerung leichter.

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Amylschwefelsäure.	Alkohol.	Aethylamyloxyd.	Schwefelsäure.

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad .$$

Schwefelsäure.	Alkohol.	Aethylschwefelsäure.	Wasser.

Man sieht, dass der Apparat zu Anfang des Versuchs Amylschwefelsäure enthält; man sieht ferner, dass während der Zersetzung des ersteren Körpers weder Aethyloxyd noch Amyloxyd, wohl aber ein gemischtes Aethyl-Amyloxyd frei wird.

Die dritte Methode besteht in der Einwirkung eines Chlorids, Bromids oder Jodids eines Alkoholradikals auf die Natriumverbindungen desselben Alkohols.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Aethylchlorid.	Natriumalkoholat.	Aethyloxyd.	Natriumchlorid.

δ. Man verseift die einfachen Aether durch basische Anhydride.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + BaO = \left.\begin{matrix}Ba''\\Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Aethylchlorid.	Baryt.	Bariumchlorid.	Aethyloxyd.

Gemischte Aether. — Darstellung. — Man erhält sie nach dem Verfahren von Williamson, indem man eine starke mehrbasige Säure auf ein Gemenge von zwei Alkoholen wirken lässt, oder indem man auf das Natriumderivat eines Alkohols den einfachen Aether eines anderen Alkohols einwirken lässt.

Eigenschaften der eigentlichen und der gemischten Aether. — 1) Die beiden in diesen Aethern vorhandenen kohlenstoffhaltigen Gruppen werden unter sich durch den Sauerstoff so stark zusammengehalten, dass die Chloride des Phosphors sich dieses Sauer-

stoffs nur schwer bemächtigen, sie verdoppeln das Molekül nur mit grosser Schwierigkeit. Erst in geschlossenem Gefäss und bei sehr hoher Temperatur wirkt das Phosphorlerchlorid unter Bildung von Phosphorigsäureanhydrid und Aethylchlorid ein.

$$3\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O\right) + 2PCl_3 = P_2O_3 + 6\left(\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

Aethyloxyd. (Aether.) Phosphorprotochlorid. Phosphorigsäureanhydrid. Aethylchlorid.

2) Behandelt man die Aether in der Hitze mit Säuren oder Säureanhydriden, so entstehen durch doppelte Zersetzung etweder zwei Moleküle eines zusammengesetzten Aethers oder zwei verschiedene zusammengesetzte Aether.

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$$

Methylaethyloxyd. Essigsäureanhydrid. Methylacetat. Aethylacetat.

3) Der Aethyläther und wahrscheinlich auch seine Homologen geben bei ihrer Behandlung mit Chlor Substitutionsprodukte.

Malaguti hat auf diese Weise den vierfach gechlorten Aethyläther, von ihm in nicht passender Weise zweifach gechlorter Aethyläther genannt, erhalten, welcher die Formel $C_4H_6Cl_4O$ besitzt, und Lieben hat den zweifach gechlorten Aether dargestellt, den er einfach gechlorten Aether nennt. Er hat die Formel $\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\Big\}O$.

Letzterer Körper giebt in der Kälte bei der Behandlung mit Zinkaethyl oder Zinkmethyl Chlor gegen Aethyl oder Methyl ab, indem Produkte von der Formel $\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\Big\}O$ und $\begin{matrix}C_2H_4(CH_3)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\Big\}O$ entstehen.

Diese Produkte geben bei dem Erhitzen mit neuen Mengen von Zinkmethyl oder Zinkaethyl in einem geschlossenen Gefäss ihr letztes Atom Chlor ab und liefern den Diaethyläther $\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5)\\C_2H_4(C_2H_5)\end{matrix}\Big\}O$ oder den Dimethyläther $\begin{matrix}C_2H_4(CH_3)\\C_2H_4(CH_3)\end{matrix}\Big\}O$.

Behandelt man den einfach gechlorten Aether mit Natriumalkoholat oder Natriummethylat, so soll nach Lieben das Chlor durch Oxaethyl oder Oxymethyl ersetzt werden. Auf diese Weise erhält man

den Chloroxaethylaether . . $\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5O)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\Big\}O$

den Dioxaethylaether . . . $\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5O)\\C_2H_4(C_2H_5O)\end{matrix}\Big\}O$

und den Chloroxymethylaether $\left.\begin{matrix}C_2H_4(CH_3O)\\C_2H_3Cl\end{matrix}\right\}O$.

ie Darstellung des Dioxymethylaethers ist nicht gelungen.

Die von Lieben diesen Körpern zugetheilten Formeln, welche wir ıfgeführt haben, werden von demselben nur als vorläufige betrachtet. r wendet sie in der Hoffnung an, dass ein vollständiges Studium ım die wahre Constitution dieser Verbindungen enthüllt.

Andere Versuche machen die Annahme wahrscheinlich, dass die ubstitution von Cl_2 für H_2 in dem Aether auf Kosten eines einzigen ıethylmoleküls statt hat. Ist dem in der That so, so müssten die esprochenen Verbindungen folgende Formeln besitzen:

$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Einfach gechlorter Aether.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl(C_2H_5)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Chloræthylæther.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl(CH_3)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Chlormethylæther.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Diæthylæther.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Dimethylæther.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl(C_2H_5O)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Chloroxæthylæther.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5O)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Dioxæthylæther.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl(CH_3O)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Chloroxymethylæther.

Beweis für die wirkliche Formel des Aethers. — Ehe nan für den Sauerstoff ein Atomgewicht von 16 und für den Kohlenstoff ein solches von 12 annahm, schrieb man die Formel des Alkohols, die heute als C_2H_6O angenommen wird, $C_4H_6O_2$ und die des Äthers, welche wir heute mit $C_4H_{10}O$ bezeichnen, wurde als $C_8H_{10}O_2$ angenommen; da indessen letztere durch zwei dividirt und C_4H_5O geschrieben werden konnte, da ferner die Formel des Wassers HO war, so schien die Formel C_4H_5O die einfachste, indem man ihr zufolge den Aether durch einfache Wasserentziehung vom Alkohol ableitete.

$$\underset{\text{Alkohol.}}{C_4H_6O_2} = \underset{\text{Aether.}}{C_4H_5O} + \underset{\text{Wasser.}}{HO}$$

Die Annahme der neuen Atomgewichte zwang zur Verdoppelung der Formel des Aethers, da der Sauerstoff in der Formel mit ungerader Aequivalentzahl auftrat. Daher die grossen Meinungsverschiedenheiten zwischen den Anhängern der modernen und denen der alten Theorien.

Die Nothwendigkeit, in welche man versetzt ist, die Formel des Aethers, selbst dann, wenn man sich der alten Aequivalente bedient, zu verdoppeln, ist wichtig genug, um einen kurzen Aufenthalt zu gestatten. Hierin liegt einer der Hauptgründe, die zur Annahme der modernen Theorien geführt haben.

1) Um den Aether auf dasselbe Gasvolum wie die anderen Körper zu beziehen, muss man seine Formel verdoppeln.

2) Aus der Theorie der Aetherbildung von Williamson geht hervor, dass zur Bildung von Aether stets zwei Moleküle Alkohol in Wirkung treten und dass die Schwefelsäure nicht, wie man früher geglaubt hatte, als wasserentziehendes Mittel wirkt.

3) Bei der Darstellung des Aethers vermittelst einfacher Aether und einem Natriumderivat des Alkohols sieht man ebenfalls, dass zwei Moleküle Alkohol in Wirkung treten müssen, um Aether zu bilden.

4) Es giebt gemischte Aether, welche die Radikale von zwei verschiedenen Alkoholen enthalten, und diese Körper entstehen bei Reaktionen, welche mit denen identisch sind, durch welche sich die eigentlichen Aether bilden.

5) Lieben hat die Verbindung $C_4H_{10}O$ dargestellt; Aethyläther, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Chlor nnd ein anderes durch Aethyl ersetzt ist. Hiernach lässt sich der Wasserstoff im Aether nach Zehnteln substituiren, woraus ohne Widerrede hervorgeht, dass das Molekül dieser Verbindung wenigstens 10 Atome enthält.

Nomenclatur der Aether. Die eigentlichen Aether werden auch als Oxyde der Alkoholradikals bezeichnet. So nennt man den eigentlichen Amylæther auch Amyloxyd.

Die gemischten Aether bezeichnet man, indem man an die zu einem einzigen Wort vereinigten, in ihrer Verbindung vorkommenden Namen der beiden Alkohole das Wort Aether hängt.

Man bezeichnet sie auch als Oxyde der beiden Radikale, welche sie

enthalten. So nennt man die Verbindungen $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O$ ebensowohl Aethylamylæther als Aethylamyloxyd.

Die einfachen Aether bezeichnet man als: Chlorwasserstoffeäure-, Bromwasserstoffsäure-, Jodwasserstoffsäure-, Fluorwasserstoffsäure-, Cyanwasserstoffsäure-Aether. Um zu zeigen, von welchem Alkohol sie sich ableiten, bringt man diese Bezeichnung mit dem Namen des Alkohols in Verbindung.

Man bezeichnet sie auch, und das wohl gewöhnlich, als Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Cyanide des Alkoholradikals. Die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_7H_{15} \\ Cl \end{matrix}\right\}$ bezeichnet man demnach sowohl als den Chlorwasserstoffsäureæther des Heptylalkohols, als vorzüglich als Heptylchlorid.

Zur Bezeichnung der zusammengesetzten Aether bringt man den Namen der Säure, von welcher die Verbindung herstammt, mit dem Namen des Radikals des Alkohols, aus welchem der Aether sich ableitet, in Verbindung und hängt das Wort Aether daran; man kann sie auch nach den bei der Nomenclatur der Metallsalze üblichen Regeln bezeichnen, indem man als Speciesnamen den Namen des darin enthaltenen Alkoholradikals nimmt.

So versteht man unter Essigsäureæthylæther oder unter Aethylacetat unterschiedslos die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$.

Die durch mehrbasische Säuren gebildeten, neutralen, zusammengesetzten Aether passen sich in ihrer Nomenclatur den vorhergehenden an; in Betreff der sauren Aether ist zu bemerken, dass man das Wort Säure an einen zusammengesetzten Namen anhängt, der aus dem Namen der Säure und dem diesem vorausgesetzten Namen des Alkoholradikals resp. der Alkoholradikale besteht, wenn deren mehrere sind. In letzterem Falle bezeichnet man die Zahl, wie oft sie vorhanden sind, durch Vorsetzen der Silben bi, tri . . . etc.

Die Verbindung $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ bezeichnet man als Aethylschwefelsäure.

Die Verbindung $\left.\begin{matrix} PO''' \\ (C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_3$ heisst Diæthylphosphorsäure.

Treten verschiedene Alkoholradikale zu einem sauren Aether zusammen, so sind sie alle so anzuzeigen: Man spricht also z. B. von einer Aethylamylphosphorsäure oder von einem Methyl-Aethyl-Amyl-Phosphat.

Einatomige primäre Alkohole. Von diesen kennt man folg

Gesättigte Alkohole. — 1) Alkohole der Reihe C_nH_{2n}

Der Methylalkohol oder das Methylhydrat:

$$CH_4O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der gewöhnliche, Aethyl-Alkohol oder das Aethylhydrat:

$$C_2H_6O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Propylalkohol oder das Propylhydrat:

$$C_3H_8O = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Butylalkohol oder das Butylhydrat:

$$C_4H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Amylalkohol oder das Amylhydrat:

$$C_5H_{12}O = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Caproyl- oder Hexylalkohol oder das Hexylhydrat:

$$C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Oenantylalkohol oder Heptylalkohol oder das Heptylh

$$C_7H_{16}O = \left.\begin{matrix}C_7H_{15}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Capryl- oder Octylalkohol, Octylhydrat:

$$C_8H_{18}O = \left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Cetylalkohol, Cetylhydrat:

$$C_{16}H_{34}O = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Cerylalkohol, Cerylhydrat:

$$C_{27}H_{56}O = \left.\begin{matrix}C_{27}H_{55}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Myricinalkohol, Myricinhydrat:

$$C_{30}H_{62}O = \left.\begin{matrix}C_{30}H_{61}\\H\end{matrix}\right\}O$$

2) Alkohole der Reihe $C_2H_{2n-6}O$.

Der Benzylalkohol, Benzylhydrat:

$$C_7H_8O = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Toluylalkohol, Toluylhydrat:

$$C_8H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Cuminalkohol, Cuminhydrat:

$$C_{10}H_{14}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Sycocerylalkohol, Sycocerylhydrat:

$$C_{18}H_{30}O = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Ungesättigte Alkohole. — 1) Alkohole der Reihe $C_nH_{2n}O$.

Der Acetylenalkohol:

$$C_2H_4O = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Allylalkohol:

$$C_3H_6O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

2) Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-2}O$.

Der Campholalkohol oder Borneokampher:

$$C_{10}H_{18}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O$$

3) Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-8}O$.

Der Zimmtalkohol (Styrol):

$$C_9H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_9H_9\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Cholesterinalkohol:

$$C_{26}H_{44}O = \left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Betrachtung der wichtigsten primären einatomigen Alkohole.

Der Methylalkohol $C\left\{\begin{matrix}H_3\\OH\end{matrix}\right.$. — Darstellung. Der Methylalkohol oder Holzgeist findet sich neben Essigsäure, Wasser und einer Menge anderer Substanzen unter den Produkten der trocknen Destillation des Holzes. Zu seiner Darstellung destillirt man das Gemenge bis etwa 1/10 der ganzen Flüssigkeit übergegangen ist, und rectificirt das Produkt über ungelöschtem Kalk.

Die so dargestellte Flüssigkeit wird mit Calciumchlorid vermengt und im Wasserbad destillirt. Die Verunreinigungen gehen über, während eine Verbindung von Calciumchlorid und Holzgeist zurückbleibt. Erhitzt man diesen Rückstand mit Wasser, so zerfällt die Verbindung und der Methylalkohol kann dann destillirt werden. Man trennt ihn hierauf von dem beigemengten Wasser ab, indem man ihn nochmals über gebranntem Kalk rectificirt.

Der Methylalkohol, der diese verschiedenen Behandlungen erlitten hat, ist noch nicht ganz rein. Zu seiner vollständigen Reinigung wird er mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Oxalsäure destillirt und hierdurch in Methyloxalat verwandelt. Da das Methyloxalat ein fester Körper ist, so lässt es sich leicht durch Umkrystallisation rein erhalten. Das gereinigte Produkt wird zur Rückbildung des Methylalkohols mit einer alkalischen Lösung verseift und durch abermalige Destillation über gebranntem Kalk entwässert.

Eigenschaften. — Der Methylalkohol ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit von einem spec. Gew. von 0.8142 bei 0^0. Er ist mit Wasser ohne Trübung in allen Verhältnissen mischbar. Mercuronitrat bringt keinen schwarzen Niederschlag mit ihm hervor. Er siedet bei 66.5^0, brennt mit einer bläulichen, wenig leuchtenden Flamme und besitzt einen empyreumatischen Geruch.

Der Holzgeist löst sich ferner in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Er löst geringe Mengen von Phosphor und Schwefel. Auch Bariumhydrât und Kaliumhydrat sind in Methylalkohol löslich. Letztere Lösungen werden aber sehr schnell braun und verändern sich an der Luft.

Lässt man tropfenweise Holzgeist auf Platinschwarz fallen, indem man den Zutritt der Luft vermindert, so geht er unter Oxydation in Ameisensäure über.

$$C\left\{\begin{matrix}H_3\\OH\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Holzgeist ist von Berthelot auch aus Sumpfgas künstlich dargestellt worden. Bei der Behandlung desselben mit Chlor entsteht unter anderen Produkten Methylchlorid CH_2Cl, das beim Erhitzen mit wässrigem Kali bei 100^0 in Holzgeist und Kaliumchlorid zerfällt; da das Sumpfgas aus seinen Elementen dargestellt werden kann, ist dies eine direkte Synthese.

Lange hat man sich vergebens bemüht, den Aldehyd der Ameisensäure CH_2O darzustellen, bis es in jüngster Zeit Hofmann gelungen ist, durch Ueberleiten eines Gemenges von Methylalkohol und Luft über eine glühende Platinspirale einen Körper zu erhalten, der bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und sich nach allen seinen Reaktionen als der verdreifachte Aldehyd $C_3H_6O_3$ erweist, in Dampfform jedoch sich in den gewöhnlicben Aldehyd verwandelt. Seine Dampfdichte beträgt 1.04.

Es bildet mit Ammoniak eine Verbindung von der Zusammenzetzung $C_6H_{12}N_4$.

$$2C_3H_6O_3 + 4NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O.$$

Der Sauerstoff dieses Trialdehyds kann leicht durch Schwefel ersetzt werden. Diesem Körper kommt natürlich die Formel $C_3H_6S_3$ zu. Er bildet mit Silbernitrat zwei charakterisirte Verbindungen, von denen die eine in Blättchen krystallisirt und $C_3H_6G_3,AgNO_3$ zusammengesetzt ist, die andere in Nadeln von der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$, $3AgNO_3$ anschiesst. Ausserdem bildet er noch eine Verbindung mit Platinchlorid, welche die Zusammensetzung $2(C_3H_6O_3)$, $PtCl_4$ besitzt.

Leitet man Dämpfe von Methylalkohol über stark erhitzten Natronkalk, so wird unter der Bildung von Natriumformiat Wasserstoff frei; da sich indessen die Formiate in Berührung mit einem Ueberschuss von Alkalien in Oxalate verwandeln, wobei sich nebenbei Wasserstoff entwickelt, so erhält man bei dieser Reaktion fast immer Natriumoxalat.

$$C\begin{cases}H_3\\OH\end{cases} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = C\begin{cases}H\\O\\OK\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)$$

Methyl-alkohol. Kalium-hydrat. Kalium-formiat. Wasserstoff.

Die Chlorverbindungen des Holzgeistes sind nicht vollständig bekannt. Chlorkalk verwandelt den Holzgeist in Chloroform. Fügt man Brom oder Jod zu einer Lösung von Kaliumhydrat in Holzgeist, so entsteht Bromoform oder Jodoform. Erhitzt man Holzgeist mit Ammoniumchlorid, so entstehen Methylchlorid, Dimethyl- und Trimethylammoniumchlorid.

Schwefelsäure bildet mit dem Holzgeist unter starker Erwärmung Methylschwefelsäure, welche bei dem freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt.

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO_2''\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Schwefelsäure. Holzgeist. Methylschwefelsäure. Wasser.

Erhitzt man ein Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure, so entsteht gasförmiges Methyloxyd $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$.

Die Bildung des Methylens CH_2 unter ähnlichen Bedingungen ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden, da letzterer Körper im freien Zustand nicht beständig zu sein scheint.

Wasserstoffsäuren verwandeln den Holzgeist leicht in einfache Aether. Das Methylchlorid ist gasförmig und wird selbst bei — 18° noch nicht flüssig. Die Verbindung besitzt das spec. Gew. 1.736. Wasser löst bei 16° sein 2.8faches Volum davon auf. Das Methyljodid ist eine Flüssigkeit, die bei 0.752^{mm} Druck bei 42.2° siedet.

Kohlenstoffoxychlorid erhitzt sich mit Holzgeist stark, indem letzterer in Methylchlorocarbonat übergeht.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O + CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + CO''\left\{\begin{matrix}OCH_3\\Cl\end{matrix}\right.$$

Holzgeist. Carbonylchlorid. Chlorwasserstoffsäure. Methylchlorocarbonat.

Natrium löst sich in Methylalkohol unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Natriummethylat auf.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Methylalkohol. Natrium. Natriummethylat. Wasserstoff.

Immerhin kann man bei weitem nicht die der erwähnten entsprechende, theoretische Menge von Natrium in dem Holzgeist lösen. Kaum hat sich eine geringe Menge von Natriummethylat gebildet, so wird die Masse teigartig und das Natrium löst sich nicht weiter in derselben auf. Man kann freilich die Lösung durch Erhitzen befördern, in diesem Falle aber zersetzt sich ein Theil des Natriummethylats unter Bräunung.

Anhang an den Holzgeist. Chloroform, Bromoform und Jodoform.

Chloroform $CHCl_3$. Das Chloroform lässt sich als dreifach gechlortes Sumpfgas oder zweimal gechlortes Methylchlorid ansehen. Es lässt sich in der That auch durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas oder auf Methylchlorid bereiten. Diese Darstellungsweisen sind aber langwierig, kostspielig und schwer und nur von theoretischem, ohne jeden praktischen Werth.

Das Chloroform bildet sich aber noch bei einer Menge anderer Reaktionen, die meistentheils vom theoretischen Gesichtspunkte aus complicirt erscheinen, dagegen praktisch leicht ausführbar sind. Wir erwähnen die von Soubeyran empfohlene Darstellungsweise.

Man vertheilt 10 Kilogramme Chlorkalk und 3 Kilogramme gelöschten Kalk in 60 Kilogrammen Wasser und bringt diese Kalkmilch in eine Destillationsblase, die so gross ist, dass die Masse sie nur zu einem Drittel erfüllt; dann fügt man 2 Kilogramm Alkohol von 85^0 hinzu und erhitzt schnell. Gegen 80^0 beginnt die Reaktion und zwar mit solcher Heftigkeit, dass man die Masse nur durch Wegnahme des Feuers vor dem Uebersteigen bewahren kann.

Die Destillation beginnt dann und geht fast von selbst zu Ende. Man sammelt etwa 3 Liter der Flüssigkeit, die aus zwei Schichten, aus Wasser und einer schwereren, einer Mischung von Chloroform und Alkohol, besteht.

Man trennt die untere Schicht und wascht sie zur Entfernung des Alkohols mit Wasser, zur Entfernung des Chlors mit einer Lösung von Kaliumcarbonat, trocknet die Flüssigkeit über Calciumchlorid und destillirt. Bei dieser Operation erhält man um so mehr von dem Produkt, je schneller man die Temperatur von 80^0 erreicht. Auch ist es zweckmässig, den Chlorkalk in schon heissem Wasser zu vertheilen.

Eigenschaften. Das Chloroform ist eine klare farblose Flüssigkeit von Anfangs brennendem, dann frischem, süssem Geschmack. Es besitzt bei 17^0 ein spec. Gew. von 1.491 und hat einen sehr angenehmen ätherartigen Geruch. Es siedet bei 61^0 nach Regnault und bei 63.5^0 bei 0.772^{mm} Druck nach Pierre. Seine Dampfdiehte wurde zwischen 4.199 und 4.230 gefunden.

Das Chloroform brennt nur mit Schwierigkeit; ein damit imprägnirter Baumwolldocht brennt mit grüner Flamme. Hält man über

diese Flamme ein feuchtes Glas, so wird auf diesem Chlorwasserstoffsäure condensirt, welche man an der Trübung erkennen kann, die darin auf Zusatz einer wässrigen Lösung von Silbernitrat erfolgt. Letztere Reaktion, sowie die grüne Farbe der Flamme, sind für alle chlor-, brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen charakteristisch. Bei den letztgenannten spielt indessen die Flamme mehr ins bläuliche.

Das Chloroform ist in Wasser sehr wenig löslich, es theilt demselben aber einen angenehmen, süssen Geschmack mit. Es ist in Alkohol und Aether sehr löslich; unlöslich in Schwefelsäure.

Reines Chloroform muss, wenn man es in Wasser giesst, zu Boden sinken, ohne das Wasser zu trüben, während es, mit Alkohol vermischt, im Wasser eine milchige Trübung hervorbringt. Eine Verunreinigung mit Alkohol lässt sich noch weiter daran erkennen, dass reines Chloroform sich mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Kaliumbichromat nicht grün färbt, während ein mit Alkohol versetztes Chloroform letztere Farbe annimmt.

Das Chloroform löst die meisten kohlenstoffreichen organischen Verbindungen auf, z. B. Kautschuck, der nach dem Verdampfen des Chloroforms unverändert zurückbleibt.

Bei der Destillation im Chlorstrom geht das Chloroform in Chlorwasserstoffsäure und Kohlenstoffperchlorid über. Mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat behandelt, verwandelt sich das Chloroform in Kaliumformiat und Kaliumchlorid.

$$\underset{\text{Chloroform.}}{CHCl_3} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kaliumformiat.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Mit Luft gemengte Chloroformdämpfe rufen bei ihrem Einathmen vollständige Besinnungslosigkeit hervor, der eine kurze Periode nervöser Aufregung vorhergeht.

Die Chirurgie hat aus der anæsthetisirenden Wirkung des Chloroforms Nutzen gezogen.

Bromoform $CHBr_3$. — Darstellung. Man erhält diesen Körper durch gleichzeitige Einwirkung von Kaliumhydrat und Brom auf Holzgeist, Alkohol oder Aceton, auch durch Behandeln von wässrigen Lösungen der Citronensäure und Apfelsäure mit Brom; auch durch Behandeln des Bromals C_2HBr_3O mit Alkalien erhält man Bromoform.

Die erste Methode ist die einfachste. Man löst einen Theil Kaliumhydrat in einem Theil Holzgeist und fügt hierzu so lange Brom,

bis die Flüssipkeit schwach gefärbt erscheint. Am Boden des Gefässes setzt sich dann eine Schicht Bromoform ab, die man wascht, über Calciumchlorid trocknet und destillirt.

Eigenschaften. Das Bromoform ist eine klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süssem Geschmack, die ein spec. Gew. von 2.13 besitzt. Sein Siedepunkt ist mit Sicherheit noch nicht festgestellt, doch weiss man, dass es weniger flüchtig als das Chloroform ist. In Wasser ist es sehr wenig löslich, doch theilt es demselben seinen Geruch und seinen Geschmack mit. Alkohol und Aether, sowie flüchtige Oele sind in demselben leicht löslich.

Gegen Reagentien verhält es sich gerade wie das Chloroform. Es setzt sich selbst leichter als letzteres mit Alkalien in Bromid und Formiat um.

Jodoform CHJ_3. — Darstellung. Nach Filhol verfährt man folgendermaassen zur Darstellung des Jodoforms:

Man löst 2 Theile krystallisirten Natriumcarbonats in 10 Theilen Wasser und setzt zu dem Gemenge ein Theil Alkohol; dann erhitzt man die Flüssigkeit auf 60—80° und bringt nach und nach in kleinen Portionen einen Theil Jod hinzu. Nach Beendigung des Versuchs setzt sich das Jodoform am Boden der heissen Flüssigkeit ab. Dann filtrirt man zur Abscheidung des Niederschlags und versetzt die Mutterlauge bei 60—80° von Neuem mit zwei Theilen Natriumcarbonat und einem Theil Alkohol. Dann lässt man einen schnellen Chlorstrom durch die Flüssigkeit streichen, das nascirende Jod ist auf diese Weise stets mit einem Ueberschuss von Alkohol in Berührung, so dass reichliche Mengen von Jodoform entstehen.

Eigenschaften. Das Jodoform krystallisirt in kleinen, glänzenden, schwefelgelben Blättchen, die spröde sind und sich fettig anfühlen. Im Geruch erinnert es an den Saffran. Sein spec. Gewicht beträgt etwa 2.0. Es ist in Wasser nicht bemerklich löslich; leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Es schmilzt zwischen 115—120° und verflüchtigt sich zum Theil ohne Veränderung, zum Theil zersetzt. Mit Wasserdämpfen lässt es sich destilliren.

Mit Alkalien geht das Jodoform in Formiat und Alkalijodid über.

Das Jodoform ist ein locales Anæstheticum und wird als solches in der Medicin angewandt.

Aethylalkohol oder **gewöhnlicher Alkohol** $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$. — Darstellung. Ueberlässt man eine Lösung von Zucker in Wasser bei Gegenwart von organischer Materie und nach Zusatz von etwas Bier-

hefe sich selbst, so tritt **Gährung** ein. Diese Gährung geht zunächst so vor sich, dass der Rohrzucker in Glycose und Levulose zersetzt wird, welche weiter in Kohlensäureanhydrid, Alkohol, Propylalkohol, Butyl-, Amyl-Alkohol, Glycerin, Bernsteinsäure etc. übergehen. Diese Umwandlung steht mit Erscheinungen des organischen Lebens in Verbindung. **Pasteur** hat auf das Zuverlässigste nachgewiesen, dass die mikroscopischen Kugeln, aus welchen die Hefe besteht, wirkliche Mycodermen sind, die auf Kosten der gährungsfähigen Substanzen leben und letztere in einer Menge verschiedener Produkte umwandeln. Aus diesem Grunde darf man die Umwandlung des Zuckers in Alkohol durch keine chemische Gleichung ausdrücken, indem jede derselben zu einfach und folglich unrichtig sein würde.

Gewöhnlich stellt man den Alkohol aus dem Wein (dem Saft der gegohrenen Trauben) oder aus dem Gährungsprodukt des Runkelrübensaftes oder auch aus dem Gährungsprodukt der Glycose dar, die man durch die Umwandlung der Stärke, des Reises, oder anderer Getreidearten erhält.

Um den Alkohol aus diesen Flüssigkeiten zu gewinnen, unterwirft man letztere der Destillation. Der Alkohol, der flüchtiger als Wasser ist, geht zuerst über, und wenn man, wie dies in der Industrie der Fall ist, Apparate hat, in welchen die weniger flüchtigen Theile unaufhörlich in den Kessel zurückfallen, so reichen zwei Destillationen zur Darstellung eines Alkohols von 98, d. h. eines Alkohols, der nur 0.02 pCt. Wasser enthält, aus.

Indessen kann man auch diese 0.02 Wasser abtrennen. Dies geschieht, indem man den zu destillirenden Alkohol mit ungelöschten Kalk in eine Destillirblase bringt und das Ganze während 24 Stunden sich selbst überlässt, in welcher Zeit der Kalk sich des Wassers bemächtigt. Nach 24 Stunden destillirt man. Ist das gebildete Produkt noch nicht vollständig wasserfrei, so muss man es noch weitere 24 Stunden in einem wohlverschlossenen Gefäss über wasserfreiem Baryt stehen lassen und nochmals destilliren.

Auch nach den verschiedensten bereits beschriebenen allgemeinen Methoden lässt sich Alkohol darstellen. Keine dieser Methoden indessen, mögen sie vom theoretischen Gesichtspunkt aus noch so interessant sein, lässt sich auf industriellem Wege ausbeuten.

Um zu erkennen, ob Alkohol vollständig wasserfrei ist, versetzt man ihn mit Kupfersulfat, welchem man durch Erwärmen vorher sein Krystallwasser entzogen hatte, das also vollständig weiss ist. Bei

einer noch so geringen Spur von Wasser im Alkohol nimmt das Kupfersulfat eine blaue Färbung an.

Eigenschaften. Reiner Alkohol ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 20^0 ein spec. Gew. von 0.792 besitzt. Der scharfe brennende Geschmack des Alkohols wird durch Zusatz von Wasser sehr gemildert. Der Alkohol siedet unter dem Druck von 760^{mm} bei 78.4^0 und wird selbst bei einer Kälte von -100^0 nicht fest, wohl aber zähe. Seine Dampfdichte beträgt 1.6133; er ist sehr brennbar und verbrennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme.

Alkohol mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Mengt man die beiden Substanzen, so wird Wärme frei und nebenbei findet eine Contraction statt, die bei Vermischen von 116 Theilen Wasser mit 100 Theilen Alkohol ihr Maximum erreicht.

Der Alkohol löst die Harze, Aether, flüchtigen Oele, Alkaloïde, viele organische Säuren, Brom, Jod und in geringer Menge auch Schwefel und Phosphor. Ferner gewisse Mineralsalze, wie z. B. das Quecksilberbichlorid und das Urannitrat. Beim Mischen von Schwefelsäure und Alkohol entsteht eine starke Erwärmung. Man muss sogar bei dem Anfertigen eines solchen Gemenges sorgfältig unter stetem Umschütteln die Schwefelsäure in den Alkohol giessen und nicht den Alkohol in die Schwefelsäure.

Bei dieser Reaktion entsteht Aethylschwefelsäure und Wasser.

$$\underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{SO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Auf Zusatz von Wasser zu dem Gemenge und darauf folgender Sättigung mit Bariumcarbonat bildet sich Bariumsulfat, welches niederfällt, während das gleichzeitig entstandene Bariumæthylsulfat in Lösung bleibt.

Man filtrirt und lässt das Filtrat verdunsten, wobei sich das Salz in demselben in schönen Krystallen absetzt. Erhitzt man dagegen das Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol, so bildet sich bei weniger beträchtlicher Menge von Schwefelsäure Aether, welcher überdestillirt, entgegengesetzten Falls Aethylen. (Siehe eigentl. Aether, pag. 93.)

Leitet man Wasserstoffsäuren im gasförmigen Zustand über Alkohol, so bildet sich Aethylchlorid, -bromid, -jodid und -fluorid.

$$\underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aethylchlorid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Mineralische oder organische Sauerstoffsäuren, vereinigen sich mit dem Alkohol unter Abspaltung von Wasser zu zusammengesetzten Aethern. Sind die Säuren stark, wie z. B. Schwefelsäure, so geht die Einwirkung schon in der Kälte vor sich, sind sie schwach, wie z. B. die Essigsäure, so muss man ihr Gemenge mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 200⁰ erhitzen oder das Gemenge mit einem Chlorwasserstoffsäurestrom behandeln.

Quecksilbernitrat greift den Alkohol an und für sich nicht an. Löst man aber Quecksilber bei Gegenwart von Alkohol in Salpetersäure, so bildet sich eine explodirende Verbindung: das bei der Fabrikation der Zündhütchen verwandte Knallquecksilber.

Die Einwirkung der Chromsäure auf den Alkohol ist mitunter so heftig, dass das Gemenge sich entzündet.

In Berührung mit Platinschwarz geht der Alkohol in Essigsäure über.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol. Sauerstoff. Essigsäure. Wasser.

Leitet man Alkoholdämpfe über stark erhitzten Natronkalk, so bildet sich unter Freiwerden von Wasserstoff Natriumacetat.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{H_2}\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O''}\\ONa\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Alkohol. Natriumhydrat. Natriumacetat. Wasserstoff.

Mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd oder Kaliumbichromat erwärmt verwandelt sich der Alkohol in Aldehyd.

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{H_2}\\OH\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O}\\H\end{matrix}\right.\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Alkohol. Sauerstoff. Aldehyd. Wasser.

Der Alkohol wird im wasserfreien Zustande von Chlor stark angegriffen, indem sich neben Chlorwasserstoffsäure noch Chloral bildet.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 5\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C_2HCl_3O$$

Alkohol. Chlor. Chlorwasserstoffsäure. Chloral.

Verschiedene neutrale Salze, Quecksilberjodid z. B., oder Ammoniumchlorid oder andere ætherificiren den Alkohol, wenn er mit diesen Salzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200—300⁰ erhitzt wird.

Alkoholometrie. Die alkoholhaltigen Flüssigkeiten, die Branntweine, Liqueure, Weine, Sprite etc. werden gewöhnlich nach der Menge Alkohol geschätzt, die sie enthalten. Man nennt die Gesammtheit der Methoden, welche zur Ermittelung des Alkoholgehalts in derartigen Flüssigkeiten dienen, Alkoholometrie.

Das gebräuchlichste alkoholometrische Verfahren beruht auf dem Unterschiede des spec. Gew. des reinen Alkohols und desjenigen des mit Wasser gemengten, je nach den Verhältnissen, in welchen dieses Gemenge angefertigt wurde.

Gay Lussac hat ein Areometer construirt, welches so in Grade eingetheilt ist, dass es direkt beim Eintauchen in eine alkoholische Flüssigkeit deren Gehalt an Alkohol anzeigt. Da indessen die Angaben dieses Instrumentes von den Temperaturen abhängig sind und das Instrument für eine Temperatur von 15⁰ eingerichtet ist, so muss man die gelieferten Zahlen einer Correction unterwerfen, wenn der Versuch bei einer 15⁰ nicht erreichenden oder diese Zahl übersteigenden Temperatur angestellt wird. Dies geschieht nach einer von Gay Lussac berechneten Correctionstabelle. Uebrigens kann man, wenn man dieser Tabelle ermangelt, die Correction selbst berechnen mit Hülfe der Formel $x = c \pm 0{,}4t$, bei welcher x den Alkoholgehalt der Flüssigkeit, c den am Aræometer von Gay Lussac beobachteten Gradstrich und t die Anzahl von Graden ausdrückt, welche zwischen der beobachteten Temperatur und 15⁰ liegt.

Man zieht das zweite Glied vom ersten Gliede ab, wenn die Temperatur höher ist als 15⁰; entgegengesetzten Falls addirt man die beiden Glieder.

Enthält die Flüssigkeit, deren Alkoholgehalt zu bestimmen ist, nicht blos Wasser und Alkohol, sondern beispielsweise Lösungen von festen Körpern, die auf das spec. Gew. von Einfluss sein könnten, so lässt sich die vorher erwähnte Methode nicht mehr direkt anwenden. Um sich derselben bedienen zu können, muss man die Flüssigkeit durch Destillation von den beigemengten festen Theilen trennen. Gewöhnlich fängt man bei einer derartigen Destillation den vierten Theil der ganzen zu untersuchenden Flüssigkeit auf und fügt dem Destillat so viel reines Wasser hinzu, als nöthig ist, um dem Ganzen das Volum der ursprünglich angewandten Flüssigkeit zu geben, und benutzt dann bei letzterem Gemenge das Alkoholometer. Man könnte ebensogut dem Destillat kein Wasser hinzufügen, sondern direkt dessen Alkoholgehalt bestimmen, um aber die beobachtete Gradzahl auf die zu untersuchende Flüssigkeit zu beziehen, müsste man sie, wenn man

ein Viertel überdestillirt hat, durch 4 dividiren, bei einem Drittel durch 3 etc.

Für die Zwecke des Handels bedient man sich eines Apparates, der aus einem kleinen durch einen Kautschuckpfropfen verschlossenen Ballon besteht, welche durch ein Rohr mit einem kleinen schlangenför-

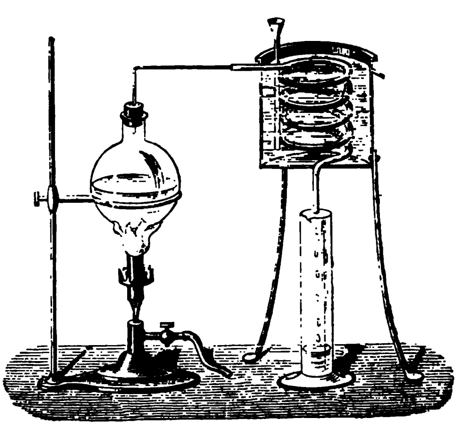


Fig. 16.

migen Kühler verbunden ist. Der Ballon wird durch ein Statif gehalten und durch eine Gas- oder Spiritusflamme erwärmt. Dieser Apparat ist für alle Diejenigen, welche häufige alkoholometrische Bestimmungen zu machen haben, sehr bequem. Fig. 16 zeigt eine Abbildung desselben.

Anhang an den Aethylalkohol.

Aethyloxyd, Aether $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Darstellung. Um den Aether des gewöhnlichen Alkohols darzustellen, bringt man 5 Theile 90proc. Alkohol und 9 Theile concentrirte Schwefelsäure wohlgemengt in eine Retorte, die so gross ist, dass das Gemenge sie nur bis znr Hälfte anfüllt. Der Hals dieser Retorte ist mit einem guten Kühlapparat verbunden, während der Tubulus durch ein Trichterrohr und einen Hahn mit einem grossen Gefäss voll Alkohol verbunden ist. (Fig. 17.)

Die Retorte wird auf einem Sandbad erhitzt, der Aether destillirt über. Dann giesst man in das noch heisse Gemenge eine neue, der

ursprünglich angewandten annähernd gleiche Menge Alkohol, die wieder als Aether übergeht. Der Versuch kann in ähnlicher Weise so lange fortgesetzt werden, bis die in der Retorte enthaltene Flüssigkeit durch secundäre Reaktionen ihre ätherbildenden Eigenschaften verloren hat, was erst nach geraumer Zeit vor sich gehen kann.

Die Theorie dieser Reaktion haben wir bereits in dem allgemeinen Kapitel über die Aether erklärt.

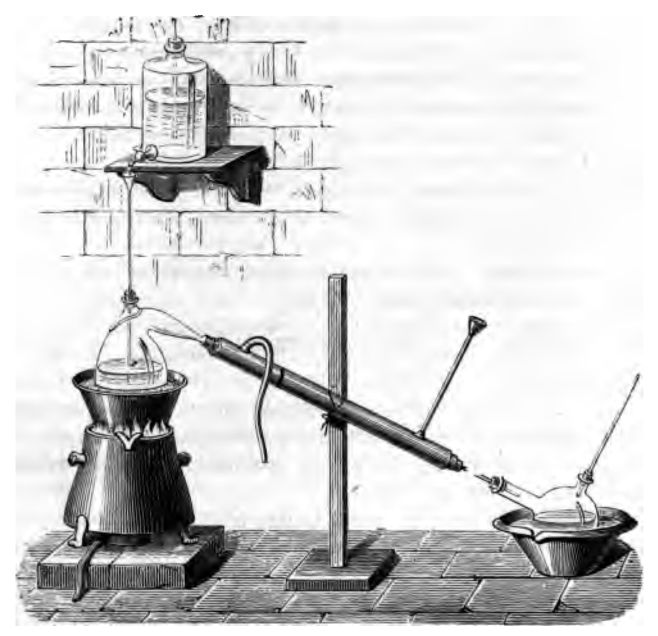


Fig. 17.

Der in der beschriebenen Weise erhaltene Aether ist noch nicht rein, sondern mit Alkohol und Wasser vermischt. Er wird gereinigt, indem man ihn mehrmals mit Wasser schüttelt, in welchem der Alkohol sehr leicht, der Aether dagegen nur sehr wenig löslich ist. Dann trocknet man den Aether mit Calciumchlorid und destillirt ihn nochmals. Will man ihn vollständig wasserfrei haben, so ist es am bequemsten, ihn längere Zeit mit Natriumstückchen in Berührung zu lassen.

Eigenschaften. Der reine Aether ist eine farblose, sehr bewegliche, durchsichtige Flüssigkeit von Anfangs brennendem, dann kühlendem Geschmack und angenehmem Geruch. Im flüssigen Zustand beträgt sein spec. Gew. 0.723, im gasförmigen Zustand 2.586. Er bricht das Licht sehr stark, siedet bei 35.6° und krystallisirt bei — 31° in glänzenden Blättchen.

Der Aether ist mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, dagegen wird er erst durch das 9fache Vol. Wasser gelöst. Für flüchtige Oele, Harze, Kohlenwasserstoffe, fette Körper und im Allgemeinen sehr kohlenstoffreiche Substanzen ist er ein ausgezeichnetes Lösungsmittel. Schwefel und Phosphor sind ebenfalls etwas in Aether löslich, ebenso von Mineralsalzen das Quecksilberchlorid und das Urannitrat.

Der Aether ist sehr brennbar. Aetherdampf mit Luft gemengt bildet ein explosives Gemenge.

In Folge der grossen Flüchtigkeit des Aethers ist es gefährlich, denselben in der Nähe brennbarer Körper aus einem Gefäss in das andere überzufüllen.

Schwefelsäure löst den Aether unter Freiwerden von Wärme, indem sich Aethylschwefelsäure bildet.

$$2\left(SO_2''\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix}\right) + \begin{Bmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{Bmatrix}O = 2\left(SO_2''\begin{Bmatrix}OH\\OC_2H_5\end{Bmatrix}\right) + \begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix}O$$

Schwefelsäure. Aether. Aethylschwefelsäure. Wasser.

Auf die weiteren chemischen Eigenschaften des Aethers gehen wir hier nicht näher ein, da dieselben bei Gelegenheit des allgemeinen Studiums der eigentlichen Aether der einatomigen primären Alkohole hinreichend erläutert worden sind.

Aehnlich wie das Chloroform besitzt der Aether anästhetisirende Eigenschaften und wurde früher zum Hervorrufen von Gefühllosigkeit benutzt; da er aber in Folge seiner grossen Flüchtigkeit schwerer anwendbar ist und man auch bei dem Gebrauch von Aether einer längeren Zeit bis zum Eintritt der vollständigen Anästhesie bedarf, als bei Anwendung von Chloroform, so hat man ihn für diese Zwecke seit der Entdeckung des letzteren Körpers nicht weiter benutzt. Innerlich wendet man ihn als antispasmodisches Mittel mit Wasser gemengt oder in Gelatinkapseln an.

Amylalkohol $\begin{Bmatrix}C_5H_{11}\\H\end{Bmatrix}O$. — Darstellung. Wenn man bei der Bereitung des gewöhnlichen Alkohols aus den gegohrenen Flüssigkeiten die Gesammtmenge oder wenigstens den grössten Theil des in denselben enthaltenen Alkohols abscheidet, bleibt ein Rückstand, der

bei einer höheren Temperatur siedet und Propyl-, Butyl und Amylalkohol, letzteren in bei weitem grösster Menge, enthält. Dieser Rückstand wird Fuselöl genannt. Unterwirft man denselben der fractionirten Destillation und fängt das Destillat zwischen 128—130° auf, so erhält man reinen Amylalkohol.

Eigenschaften. Das Amylhydrat ist eine ölige, farblose Substanz von besonderem Geruch und brennendem Geschmack. Seine Dämpfe reizen beim Einathmen stark zum Husten. Es hat ein specifisches Gew. von 0.8111 und eine Dampfdichté von 3.147. Auf dem Papier bringt es Flecke hervor, die jedoch wieder verschwinden. In Wasser ist es unlöslich und schwimmt auf demselben wie Oel. In Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen löst es sich leicht. Bei — 22° erstarrt es zu Krystallblättchen.

Der Amylalkohol wirkt im Allgemeinen auf das polarisirte Licht. Es giebt indessen eine inactive Modification desselben, nämlich die, welche man nach den verschiedenen bereits beschriebenen allgemeinen Darstellungsweisen künstlich bereitet.

Nach der Entdeckung von Pasteur ist der active Amylalkohol bald rechts, bald links drehend. Der aus den gegohrenen Flüssigkeiten abgeschiedene ist ein Gemenge dieser beiden. Hieraus erklärt sich, warum er keinen ganz constanten Siedepunkt hat, sondern zwischen 128° und 132° übergeht, indem die beiden Arten verschiedene, aber sehr nahe an einander liegende Siedepunkte haben.

Leitet man Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr, so entsteht, Aethylen, Propylen, Butylen und Amylen.

Der Amylalkohol brennt mit blauer Flamme.

Durch Platinschwarz wird er zu Valeriansäure oxydirt. Erhitzt man ihn mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so liefert er Valeraldehyd.

$$\underset{\text{Amylhydrat.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Valeriansäure.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Amylhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Valeraldehyd.}}{C_5\left\{\begin{matrix}H_{10}\\O\end{matrix}\right.}$$

Concentrirte Schwefelsäuse löst den Amylalkohol unter Wärmeentwickelung. Auf Zusatz von Wasser zu dem Gemenge und nachheriger Sättigung mit Bariumcarbonat, fällt Bariumsulfat nieder, während Bariumsulfamylat (amylschwefelsaures Barium) in Lösung bleibt, welches man durch Verdampfen der Flüssigkeit erhalten kann.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + SO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = SO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\OC_5H_{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Amylhydrat. Schwefelsäure. Amylschwefelsäure. Wasser.

Es ist Pasteur gelungen, aus diesem Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren das vom rechtsdrehenden Alkohol herrührende Produkt von dem aus dem linksdrehenden entstandenen zu trennen und daher die beiden Arten des Amylalkohols zu isoliren.

Zu diesem Zwecke war nur die Amylschwefelsäure durch Fällen mit Schwefelsäure aus dem Bariumsulfamylat in Freiheit zu setzen und mit Wasser zu destilliren, wobei sich Amylalkohol zurückbildet.

$$SO_4''\left\{\begin{matrix}OH\\OC_5H_{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = SO_2''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Amylschwefelsäure. Wasser. Schwefelsäure. Amylhydrat.

Destillirt man die Lösung von Amylhydrat in concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Amyloxyd, Amylen und verschiedene Kohlenwasserstoffe.

Destillirt man eine Lösung von Zinkchlorid in Amylalkohol, so erhält man ebenfalls Amylen, Amylwasserstoff und die höheren Homologen dieser Verbindungen.

In Berührung mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren ätherificirt sich der Amylalkohol gerade wie die anderen Alkohole.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_5H_{11}Cl .$$

Amylalkohol. Chlorwasserstoffsäure. Wasser. Amylchlorid.

Mit Natronkalk auf 220⁰ erhitzt geht das Amylhydrat unter Freiwerden von Wasserstoff in Kaliumvalerat (valerians. Kalium) über.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Amylhydrat. Kaliumhydrat. Kaliumvalerat. Wasserstoff.

Kalium- und Natriumhydrat lösen sich in Amylalkohol, indem Wasserstoff frei wird und die metallischen Amylate entstehen.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Amylalkohol. Kalium. Kaliumamylat. Wasserstoff.

Behandelt man einen dieser Körper mit Amyljodid, so entsteht Amyloxyd und Kaliumjodid.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$$

Kaliumamylat. Amyljodid. Amyloxyd. Kaliumjodid.

Chlor wirkt auf den Amylalkohol ebenso wie auf alle anderen Alkohole, indem es demselben zwei Atome Wasserstoff entzieht und mit dem wasserstoffärmeren Alkohol Substitutionsprodukte bildet.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C_5H_8Cl_2O$$

Amylalkohol. Chlor. Chlorwasserstoffsäure. Chloramylal.

Einatomige secundäre Alkohole.

Von derartigen Verbindungen kennt man bis jetzt nur eine, den **Isopropylalkohol**, von **Friedel** durch Einwirkung von nascendem Wasserstoff auf gewöhnliches Aceton dargestellt.

$$C\left\{\begin{matrix}CH_3\\O''\\CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\OH\\CH_3\end{matrix}\right.$$

Aceton. Wasserstoff. Isopropylalkohol.

Eine charakteristische Eigenschaft der secundären Alkohole ist, dass sie bei der Oxydation anstatt eines **Aldehyds**, den man schliesslich weiter in eine Säure verwandeln kann, ein **Aceton** geben, welches diese Eigenschaft nicht besitzt. Während z. B. der Propylalkohol durch Oxydation zunächst in Propionaldehyd und dann in Propionsäure übergeht, liefert der Isopropylalkohol nur Aceton.

$$2\left(C\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\OH\\CH_3\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(C\left\{\begin{matrix}CH_3\\O''\\CH_3\end{matrix}\right.\right)$$

Isopropylalkohol. Sauerstoff. Wasser. Aceton.

Diese Eigenschaft kann man erklären. Die Umwandlung eines Alkohols in eine Säure geschieht durch Substitution von O für H_2 in der Nähe der Gruppe OH.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\hline H_2\\OH\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\hline O''\\OH\end{matrix}\right.$$

Aethylalkohol. Essigsäure.

In den secundären Alkoholen ist eine derartige Substitution unmöglich, da sich in der Nachbarschaft des Hydroxyls nur ein einziges Wasserstoffatom befindet, indem das andere durch Methyl ersetzt ist.

In Berührung mit Brom verhält sich der Isopropylalkohol wie die wahren Alkohole. Diese verlieren in Berührung mit dem Haloid H_2

und gehen in die Aldehyde über, welche durch das Brom in weitere Substitutionsprodukte verwandelt werden; der Isopropylalkohol verliert ebenfalls H_2 und geht in Aceton über, welches durch weitere Einwirkung des Broms in drei- oder vierfach gebromtes Aceton übergeführt wird. Die bei dieser Reaktion freigewordene Bromwasserstoffsäure wirkt hierbei weiter auf den noch nicht zersetzten Isopropylalkohol ein, indem Isopropylbromid entsteht.

Wahrscheinlich liefern alle Acetone bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff secundäre Alkohole.

Einatomige tertiäre Alkohole.

Alle diese Alkohole sind von Boutlerow dargestellt worden, sie sind vier an der Zahl, und zu zweien unter sich isomer.

Es sind:

der dreifach methylirte Methylalkohol,
oder nach der Bezeichnung von Kolbe und Boutlerow:

das Trimethylcarbinol . . . . $C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases} = C_4H_{10}O$

das Methyldiæthylcarbinol . . . . . $C\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\C_2H_5\\OH\end{cases}$

das Propyldimethylcarbinol . . . . . $C\begin{cases}C_3H_7\\C\ H_3\\C\ H_3\\OH\end{cases}$

(beide) $= C_6H_{14}O$

das Propyldiæthylcarbinol . . . . . $C\begin{cases}C_3H_7\\C_2H_5\\C_2H_5\\OH\end{cases} = C_8H_{18}O$

Der erste Körper wurde von Boutlerow dargestellt, indem er Zinkæthyl auf Carbonylchlorid oder Acetylchlorid einwirken liess und das Produkt der Einwirkung mit Wasser behandelte.

Stellt man den Versuch mit Phosgengas an, so muss man bei der Reaktion zwei Phasen annehmen; in der ersten Phase wird ein Chloratom durch Methyl ersetzt, indem Acetylchlorid entsteht, in der zweiten Phase treten zwei Methylradikale an die Stelle des Sauerstoffs im Acetylchlorid, indem dreifach methylirtes Methylchlorid entsteht. Bei

der Behandlung mit Wasser tauscht dieses Chlorid sein Chlor gegen HO aus, indem es in Trimethylcarbinol übergeht.

$$1)\quad 2\left(C\left\{\begin{matrix}Cl\\O''\\Cl\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn'' = \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn'' + 2\left(C\left\{\begin{matrix}CH_3\\O''\\Cl\end{matrix}\right.\right)$$

Carbonylchlorid. — Zinkmethyl. — Zinkchlorid. — Acetylchlorid.

$$2)\quad C\left\{\begin{matrix}CH_3\\O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn'' = ZnO + C\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH_3\\CH_3\\Cl\end{matrix}\right.$$

Acetylchlorid. — Zinkmethyl. — Zinkoxyd. — dreifach methylirtes Methylchlorid.

$$3)\quad C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Dreifach methylirtes Methylchlorid. — Wasser. — Trimethylcarbinol. — Chlorwasserstoffsäure.

Das Methyl-Diäthylcarbinol wurde durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetylchlorid und nachheriges Verseifen des Chlorids mit Wasser dargestellt.

$$C\left\{\begin{matrix}CH_3\\O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn'' = ZnO + C\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right. .$$

Acetylchlorid. — Zinkäthyl. — Zinkoxyd. — Methyl-Diäthyl-Carbinolchlorid.

Das Propyldimethylcarbinol wurde durch Behandlung des Butyrylchlorids mit Zinkmethyl und Verseifung des so erhaltenen Produktes mit Wasser dargestellt.

$$C\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn'' = ZnO + C\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\\CH_3\\Cl\end{matrix}\right.$$

Butyrylchlorid. — Zinkmethyl. — Zinkoxyd. — Dimethylpropylchlorid.

Durch eine analoge Reaktion, indem man anstatt Zinkmethyl Zinkaethyl anwendet, erhält man das Propyl-Diäthylcarbinol.

Eigenschaften: Die Eigenschaften der tertiären einatomigen Alkohole sind noch wenig untersucht; man hat aber konstatirt, dass die Art der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf dieselben sie scharf von den primären und secundären Alkoholen unterscheidet.

Die primären Alkohole geben bei der Oxydation einen Aldehyd und eine Säure, die secundären Alkohole liefern unter diesen Bedingungen ein Aceton. Alle diese Produkte enthalten ebenso viel Kohlenstoffatome als der Alkohol aus welchem sie entstanden sind. Die tertiären Alkohole dagegen spalten sich bei der Oxydation unter Bildung von Körpern, deren Molekül weniger Kohlenstoff enthält als der ursprüngliche Alkohol. So geht das Trimethylcarbinol in Berührung mit Oxydationsmitteln in ein Gemenge von Propion- und Ameisensäure über.

$$2C_4H_{10}O + 4O_2 = 2CH_2O_2 + 2C_3H_6O_2 + 2H_2O$$

Trimethylcarbinol. Sauerstoff. Ameisensäure. Propionsäure. Wasser.

Zweiatomige Alkohole oder Glycole.

Die zweiatomigen Alkohole oder Glycole lassen sich von den Kohlenwasserstoffen ableiten, wenn man sich in denselben zwei Wasserstoffatome durch zwei Hydroxyl ersetzt denkt.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} \\ C \\ C \\ \\ \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ H_2 \\ H_2 \\ OH \end{matrix}\right.$$

Aethylwasserstoff. Aethylglycol.

Darstellung. Die Glycole lassen sich nach vier Methoden darstellen.

Erste Methode: Man lässt Brom auf ein sauerstofffreies organisches Radical einwirken, welches ein Bibromid bilden kann; das Bibromid wird dann mit Silberacetat oder Kaliumacetat in alkoholischer Lösung behandelt; es bildet sich ein Metallbromid und jedes Bromatom wird durch den Rest $C_2H_3O_2$ der Acetate ersetzt; der auf diese Art entstandene Körper ist ein zusammengesetzter Aether, welcher bei der Verseifung mit Kaliumhydrat ein Glycol liefert.

1) $$C_2H_4'' + \left.\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\} = C_2H_4Br_2$$

Aethylen. Brom. Aethylenbromid.

2) $$C_2H_4Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right) + C_2H_4''\left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{matrix}\right.$$

Aethylenbromid. Silberacetat. Silberbromid. Essigsäure-Glycoläther.

3) $$C_2H_4''\left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O\right) + C_2H_4''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Essigsäure-Glycoläther. Kaliumhydrat. Kaliumacetat. Glycol.

Obwohl die zur Darstellung der Glycole dienenden Bromide, welche man durch direkte Synthese erhält mit den Produkten, welche man durch Substitution aus den zweimal gebromten gesättigten Kohlenwasserstoffen darstellt isomer und nicht identisch sind, kann man in besonderen Fällen doch beide Arten von Bromiden mit gleich gutem Erfolg zur Darstellung der Glycole anwenden; Caventou hat gewöhnlichen Glycol erhalten, indem er das Aethylenbromid durch das gebromte Aethylbromid (zweimal gebromten Aethylwasserstoff) ersetzte.

Zweite Methode: Man substituirt in den Monochlorhydrinen der dreiatomigen Alkohole das Chlor durch Wasserstoff, indem man letzteren im nascirenden Zustande einwirken lässt

$$C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} = \left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} + C_3H_6'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Monochlorhydrin des Glycerins. Wasserstoff. Chlorwasserstoffsäure. Propylglycol.

Dritte Methode: Man erhitzt ein zweiatomiges Kohlenwasserstoffradikal mit unterchloriger Säure. Beide Körper verbinden sich unter Bildung eines Monochlorhydrins, welches mit Silberacetat behandelt den Essigäther liefert; dieser wird durch Verseifung mit Kaliumhydrat in den Glycolalkohol übergeführt.

1) $$C_2H_4'' + \left. \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right\} O = C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \right.$$

Aethylen. Unterchlorige Säure. Glycolmonochlorhydrin.

2) $$C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix} \right\} O = \left. \begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix} \right\} + C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OC_2H_3O \end{matrix} \right.$$

Glycolmonochlorhydrin. Silberacetat. Silberchlorid. Essigsäure-Glycoläther.

3) $$C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OC_2H_3O \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right\} O = \left. \begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix} \right\} O + C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Essigsäure-Glycoläther. Kaliumhydrat. Kaliumacetat. Glycol.

Eigenschaften: Bei den Glycolen begegnet man fast denselben Eigenschaften, wie bei den einatomigen Alkoholen; die zweiatomigen Alkohole können aber, wie man leicht einsieht, alle Reactionen, welche bei den einatomigen Alkoholen nur einmal anwendbar sind, zweimal erleiden.

1) Einwirkung von Oxydationsmitteln: Die Glycole können 2 oder 4 Atome Wasserstoff verlieren, indem zwei verschiedene Aldehyde entstehen. Sie können auch 2 und 4 Wasserstoffatome

gegen ein oder zwei Sauerstoffatome umtauschen und zwei Säuren bilden:

$$2(C_2H_6O_2) + O_2 = 2H_2O + 2C_2H_4O_2$$
Glycol. Sauerstoff Wasser. Erster Aldehyd.

$$C_2H_6O_2 + O_2 = 2H_2O + C_2H_2O_2$$
Glycol. Sauerstoff. Wasser. Zweiter Aldehyd.

$$C_2H_6O_2 + O_2 = H_2O + C_2H_4O_3$$
Glycol. Sauerstoff. Wasser. Erste Säure.

$$C_2H_6O_2 + O_4 = 2H_2O + C_2H_2O_4$$
Glycol. Sauerstoff. Wasser. Zweite Säure.

Bis jetzt sind die Aldehyde der Glycole nur wenig bekannt.

2) Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln: Wasserentziehende Mittel führen die Glycole nicht wieder in die Kohlenwasserstoffe zurück, sondern scheiden aus denselben nur ein Molekül Wasser ab. Das dann entstehende Product ist nicht das wahre Anhydrid der Glycole, sondern nur ein ihm isomerer Körper.

3) Einwirkung der Alkalimetalle: Die Alkalimetalle wirken auf die Glycole wie auf die einatomigen Alkohole ein, d. h. sie treten an die Stelle des darin enthaltenen typischen Wasserstoffes. Die Zahl der Substitutionsproducte beträgt zwei, eins mit einem Atom Alkalimetall, das andere mit zweien. Behandelt man diese metallhaltigen Derivate mit dem Jodwasserstoffäther eines einatomigen Alkohols, so erhält man einen zusammengesetzten Glycoläther, mit dem Radikal des einatomigen Alkohol.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4'' \\ K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K \\ I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_4'' \\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$$
Kaliumglycolat Aethyljodid. Kaliumjodid. Diäthylinglycol.

4) Siedepunkt der Glycole: Die Glycole haben die Eigenthümlichkeit, dass ihr Siedepunkt mit steigender molekularer Complication niedriger wird. Diese Anomalie steigt bis zum Amylalkohol, wo sie endigt; höher hinauf erhebt sich der Siedepunkt wie gewöhnlich.

5) Einwirkung von Säuren: Sauerstoffsäuren geben beim Erhitzen in geschlossenen Gefässen mit den Glycolen durch doppelte Zersetzung Produkte, die denen ganz ähnlich sind, welche sich unter gleichen Verhältnissen aus den einatomigen Alkoholen bilden würden; doch erhält man im ersteren Falle (je nach der angewandten Säuremenge) Produkte, in welchen ein einziges Säureradikal für ein einziges Wasserstoffatom eingetreten ist, einen einsäurigen Aether neben

einem zweisäurigen oder neutralen Aether, in welchem an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen zwei Säureradikale eingetreten sind. In einem zweisäurigen Aether können die an die Stelle des Wasserstoffs getretenen Säureradikale eine und derselben oder zwei verschiedenen Säuren angehören.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycol. Essigsäure. Glycolmonoacetin. Wasser.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_3O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycolmonoacetin. Buttersäure. Glycolbutyroacetin. Wasser.

Die Wasserstoffsäuren verhalten sich wie die Sauerstoffsäuren, indem sie bei ihrer Verbindung mit den Glycolen Wasser in der Weise abspalten, dass einmal die Gruppe HO des Glycols durch das Radikal der Wasserstoffsäure ersetzt wird; doch geht ihre Einwirkung nicht weiter. Hat man durch einmalige Substitution einen Aether erhalten, so ist es nicht möglich einen zweisäurigen Aether daraus darzustellen, mag man die Reaktion während noch so langer Zeit auf alle mögliche Weise begünstigen.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = C_2H_4''\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycol. Chlorwasserstoffsäure. Chlorhydrin. Wasser.

Der zweisäurige Aether, welcher aus der Substitution eines Halogenmetalloids an Stelle des im einsäurigen Aether noch vorhandenen Restes HO ensteht, lässt sich dennoch darstellen; er entsteht durch Behandlung des Glycols oder seiner einfachen einsäurigen Aether mit Phosphorchlorid, -bromid oder -jodid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2PCl_5 = 2PCl_3O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$$

Glycol. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoffsäure. Dichlorhydrin.

Die so dargestellten Aether sind identisch mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden, welche man direkt mit Hülfe eines zweiatomigen Radikals und Chlor, Brom oder Jod darstellt.

6) Einwirkung von Basen auf die Aether der Glycole. Die zusammengesetzten Aether der Glycole, seien sie einsäurig oder zweisäurig, lassen sich durch Basen gerade wie die Aether der einatomigen Alkohole verseifen; — mit den einfachen Aethern ist dies

nicht mehr der Fall. Letztere verlieren in Berührung mit starken Basen ein Atom Chlorwasserstoffsäure. Hat man den einsäurigen Aether unter den Händen, so entsteht das Anhydrid des Glycols.

$$C_2H_4''\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_4''O$$

Monochlorhydrin. Kaliumhydrat. Kaliumchlorid. Wasser. Aethylenoxyd.

7) Eigenschaften der Anhydride. Die in der vorher erwähnten Reaktion entstehenden Anhydride haben hervortretende Eigenschaften:

1) Sie können sich unter Rückbildung von Glycol mit Wasser vereinigen.

$$C_2H_4O + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylenoxyd. Wasser. Glycol.

2) Sie können sich direkt mit Ammoniak verbinden; es entstehen dann Produkte die wir später im Einzelnen betrachten werden. (Vergl. zusammengesetzte Ammoniake der zweiatomigen Alkohole).

3) Sie können durch doppelte Zersetzung, ähnlich wie starke Basen, mit wässrigen Lösungen von Metallsalzen in einen Aether des Glycols übergehen, wobei gleichzeitig ein Hydrat des Metalls in Freiheit gesetzt wird.

$$2C_2H_4O + \left.\begin{matrix}Mg''\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix}Mg\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right)$$

Aethylenoxyd. Magnesiumchlorid. Wasser. Magnesiumhydrat. Monochlorhydrin.

4) Sie verbinden sich mit den wasserhaltigen und mit den wasserfreien Säuren. Im ersteren Falle entsteht ein einsäuriger Aether, in letzterem ein zweisäuriger.

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylenoxyd. Essigsäure. Glycolmonoacetat.

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylenoxyd. Essigsäureanhydrid. Glycoldiacetat.

5) Sie verbinden sich auch mit Wasserstoff im status nascendi; es entsteht dann der einatomige Alkohol derselben Reihe.

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$$

Aethylenoxyd. Wasserstoff. Alkohol.

Der Uebergang des Glycols zum Alkohol derselben Reihe lässt sich auch durch das Chlorhydrin erreichen. Diese Verbindung tauscht ihr Chlor direkt gegen Wasserstoff um und liefert Alkohol. (Vergl. Darstellung der Alkohole).

6) Dann können sich die Anhydride der Glycole unter Verdoppelung ihres Moleküls direkt mit 2 Atomen Brom vereinigen. Das gebildete Produkt ist krystallinisch. Schüttelt man dasselbe mit Quecksilber, so verliert es sein Brom und es bleibt das ursprüngliche verdoppelte Anhydrid zurück:

$$2C_2H_4O + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_4O\\C_2H_4O\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylenoxyd. Brom. Bromid des Aethylenoxyds.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4O\\C_2H_4O\end{matrix}\right\}Br_2 + Hg'' = Hg''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_4O\\C_2H_4O\end{matrix}\right\}$$

Bromid des Aethylenoxyds. Quecksilber. Quecksilberbromid. Dioxyäthylen.

Diese verschiedenen Eigenschaften hat man bis jetzt nur an dem Anhydrid des gewöhnlichen Glycols beobachtet. Die Anhydride der anderen Glycole sind zwar bekannt, aber noch wenig untersucht; es scheint, dass ihre Fähigkeit, in Verbindung zu treten, abnimmt, je complicirter der Molekül wird. Nach Bauer verbindet sich z. B. das Amylenoxyd nicht mehr mit Wasser unter Rückbildung von Amylglycol,

Condensirte Glycole. Wir haben schon in der Mineralchemie gesehen, wie die sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche mehrere Atome typischen Wasserstoffs enthalten, sich mit sich selbst verbinden können, indem bei dem jedesmaligen Eintritt eines Moleküls des mehratomigen Körpers H_2O austritt.

Diese Thatsache, von der wir bei Gelegenheit der Schwefelsäure und Phosphorsäure mehrere Beispiele aufgeführt haben, wurde zunächst bei den Glycolen entdeckt, wo sie so glatt als möglich vor sich geht. Die condensirten Glycole stellen einfache Glycole dar, zu welchen sich Moleküle der Anhydride der Glycole hinzugesellt haben.

Um ihre Bildungsweise zu verstehen, muss man annehmen, dass zwei Moleküle eines zweiatomigen Alkohols in die Reaktion eintreten; es bildet sich Wasser indem das Eine H und das Andere OH verliert, es bleiben dann zwei einatomige Reste zurück, die sich unter Bildung eines condensirten Glycols vereinigen. Der Sauerstoff des

Wasserrestes, welcher seinen Wasserstoff verloren hat, dient als Band zwischen den beiden Kohlenwasserstoff-Molekülen; da jede Condensation von dem Austritt von H_2O begleitet ist, sind in allen condensirten Glycolen gerade wie in den einfachen Glycolen, zwei Hydroxyl enthalten.

Man kennt fünf Condensationsprodukte, die sich von dem gewöhnlichen Glycol ableiten. Im Folgenden geben wir ihre rationellen Formeln:

$$C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$$
Glycol.

$$\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right.$$
Diäthylenglycol.

$$\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right.$$
Triäthylenglycol.

$$\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \\ O'' \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right.$$
Tetrāthylenglycol.

$$\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \\ O'' \\ O'' \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right.$$
Pentäthylenglycol.

$$\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \\ O'' \\ O'' \\ O'' \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right.$$
Hexäthylenglycol.

Darstellung der condensirten Glycole. Zur Darstellung dieser Verbindungen giebt es drei Methoden.

Erste Methode. Man erhitzt einen einfachen Aether des Glycols mit dem Glycol selbst in zugeschmolzenen Röhren. Wendet man den zweisäurigen Aether an, so verwandelt sich dieser Aether zuerst in Berührung mit dem Glycol in einsäurigen Aether.

$$\underset{\text{Aethylenbromid.}}{C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Glycol.}}{C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.} = \underset{\text{Monobromhydrin.}}{2\left(C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix} \right. \right)}$$

Der gebildete einsäurige Aether geht dann durch doppelte Zersetzung mit dem übrig gebliebenen Glycol in einen condensirten Alkohol und Bromwasserstoffsäure über.

$$\underset{\text{Monobromhydrin.}}{C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Glycol.}}{C_2H_4'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.} = \underset{\text{Diäthylenglycol.}}{\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right.} + \underset{\text{Bromwasserstoffsäure.}}{\left. \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} \right\}}$$

Die Bromwasserstoffsäure wirkt dann auf einen anderen Theil des Glycols und bildet Bromhydrin zurück, welches in Verbindung mit dem schon condensirten Alkohol einen Alkohol von höherer Condensation hervorbringt.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix}\right\} \begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix} + C_2H_4''\left\{\begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix}\right\} \begin{matrix} OH \\ O'' \\ O'' \\ OH \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Diäthylenglycol. Monobromhydrin. Triäthylenglycol. Bromwasserstoff.

Die Reaktion geht in der Weise fort, ohne dass sich eine Grenze der Condensation feststellen liesse.

Zweite Methode. Man erhitzt einen Glycol während 14 Tagen mit seinem Anhydrid. Die Condensationsprodukte bilden sich dann durch direkte Synthese:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + nC_2H_4O = \left.\begin{matrix} C_2H_4''{}_{n+1} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_{n+2}$$

Glycol. Glycolanydrid.

Dritte Methode. Man erhitzt Aethylenoxyd mit einer Säure: es entsteht zunächst ein zusammengesetzter Aether des einfachen Glycols; dieser verbindet sich dann weiter mit 1, 2, 3....n Molekülen des übrig gebliebenen Anhydrids, indem die zusammengesetzten Aether der verschiedenen condensirten Glycole entstehen. Bei der Verseifung mit Basen geben diese Aether die condensirten Glycole, deren Elemente sie enthalten.

Eigenschaften: 1) Alle condensirten Glycole besitzen ebenso viel Atome typischen Wasserstoffs wie der einfache Alkohol, von dem sie sich ableiten lassen, d. h. 2; — sie treten wie zweiatomige Alkohole auf und bilden ein Anhydrid mit 2 Reihen von Aethern, das Dioxyäthylen kann als das Anhydrid des Diäthylenglycols betrachtet werden.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 - H_2O = C_2H_4O$$

Glycol. Wasser. Aethylenoxyd.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix}\right\} \begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix} - H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \end{matrix}\right\} O_2$$

Diäthylenglycol. Wasser. Dioxyäthylen.

2) Die condensirten Glycole können wie die einfachen Glycole Säuren bilden, indem sie Sauerstoff gegen Wasserstoff austauschen. Beobachtet hat man diese Eigenschaft bis jetzt nur bei dem Diäthy-

len- und Triäthylenglycol; in beiden Fällen werden 4 Wasserstoffatome durch 2 Sauerstoffatome ersetzt.

$$\left.\begin{array}{ll} C_2H_4'' & \} OH \\ & \;\; O'' \\ C_2H_4'' & \} OH \end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{array}{ll} C_2H_2O'' & \} OH \\ & \;\; O'' \\ C_2H_2O'' & \} OH \end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Diäthylenglycol. Sauerstoff. Diglycolsäure. Wasser.

$$\left.\begin{array}{ll} C_2H_4'' & \} OH \\ & \;\; O'' \\ C_2H_4'' & \} \\ & \;\; O'' \\ C_2H_4'' & \} OH \end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{array}{ll} C_2H_2O'' & \} OH \\ & \;\; O'' \\ C_2H_2O'' & \} \\ & \;\; O'' \\ C_2H_4'' & \} OH \end{array}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Triäthylenglycol. Sauerstoff. Diäthylenglycolsäure. Wasser.

Diese Thatsachen scheinen den Beweis zu liefern, dass sowohl bei den condensirten, wie bei den einfachen Glycolen die grösste Menge Sauerstoff, die für Wasserstoff eintreten kann, gleich zwei Atomen ist.

Aufzählung der bekannten Glycole. Bis jetzt sind 6 Glycole mit Sicheit bekannt:

Der gewöhnliche oder Aethylglycol . . $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Der Propylglycol . . . . $\left.\begin{matrix}C_3H_6''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Der Butylglycol . . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_8''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Der Amylglycol . . . . $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Der Hexylglycol . . . . $\left.\begin{matrix}C_6H_{12}''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Der Octylglycol . . . . $\left.\begin{matrix}C_8H_{16}''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Ausserdem kennt man zwei Körper von der Zusammensetzung des Hexylglycols $\left.\begin{matrix}C_6H_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Es sind dies ein Produkt, welches sich vom Allyl ableiten lässt, und ein Abkömmling des Acetons, das sog. Pinakon. Erstere Verbindung ist ein einfaches Isomer des wahren Hexylglycols, Das Pinakon ist zu wenig untersucht, als dass man sich über sein Verhalten eingehender auslassen könnte.

Es giebt auch einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ der aus dem Decylen $C_{10}H_{20}$ nach einem Prozess dargestellt wurde, der in den niederen Reihen die Glycole liefern würde. Hieraus lässt sich schliessen, dass Glycole, deren Molekül ziemlich complicirt ist, nicht mehr weiter beständig sind und dass man in solchen

Fällen dann nur noch ihre Anhydride darstellen kann. Die Verbindung $C_{10}H_{20}O$ lässt sich in der That als das Anhydrid des Decylglycols ansehen.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{20}'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad - \quad H_2O \quad = \quad C_{10}H_{20}O$$

Decylglycol. (unbekannt.) Wasser. Decylenoxyd

Der Methylglycol $\left.\begin{matrix} CH_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ kann in freiem Zustande nicht existiren, da sein Molekül zu wenig beständig ist. Behandelt man Methylenjodid CH_2J_2 mit Silberacetat, so entsteht zwar der zweisäurige Essigäther der Verbindung, dieser liefert aber bei der Verseifung nicht weiter den Methylglycol.

Lässt man statt Silberacetat Silberoxalat auf Methylenjodid einwirken, so erhält man eine Verbindung, die zu dem unbekannten Methylenoxyd in demselben Verhältnisse zu stehen scheint, wie das Dioxyäthylen zu dem Aethylenoxyd; diese Verbindung nennt man Dioxymethylen, sie besitzt die Formel $\left.\begin{matrix} CH_2'' \\ CH_2'' \end{matrix}\right\} O_2$.

In Betreff des zu diesen Versuchen dienenden Methylenjodids ist zu bemerken, es sich nicht durch die Einwirkung von Jod auf das Methylen, welches nicht existirt, dargestellt wird, sondern sich durch eine complicirte Reaction bildet, wenn man Natriumäthylat mit Jod behandelt.

Einwirkung mehratomiger Säuren auf die Glycole. Lässt man mehratomige Säuren auf die Glycole einwirken, so verbinden sich diese beiden Körper unter Abspaltung von Wasser zu sauren Verbindungen, die sich als condensirte Glycole betrachten lassen, in welchen ein Kohlenwasserstoffradikal oder mehrere durch ein oder mehrere Säureradikale vertreten sind. Diese Produkte können bei einer höheren Temperatur noch Wasser verlieren; es entstehen dann Anhydride, welche in bestimmten Fällen die neutralen Aether der Glycole sind

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad = \quad \begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_4H_4O_2'' \end{matrix} \begin{matrix} \} OH \\ O'' \\ \} OH \end{matrix} \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Glycol. Bernsteinsäure. Aethylenbernsteinsäure. Wasser.

$$\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_4H_4O_2'' \end{matrix} \begin{matrix} \} OH \\ O'' \\ \} OH \end{matrix} \quad = \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_4H_4O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Aethylenbernsteinsäure Wasser. Bernsteinsäure-Glycoläther.

Anhang an die zweiatomigen Alkohole.

Anisalkohol. Im Anis kommt ein flüchtiges Oel vor, welches die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$ hat; die Constitution dieser Verbindung scheint durch die Formel $C_6H_4''\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\OCH_3\end{matrix}\right.$ dargestellt zu werden. Diese Substanz liefert bei der Oxydation eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$; sie entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Anisöl.}}{C_6H_4''\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\OCH_3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_6H_4''\left\{\begin{matrix}COH\\OCH_3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Cannizzaro hat diese Verbindung, welche einen wirklichen Aldehyd darstellt, durch Einwirkung von alkoholischer Kaliumhydratlösung in einen Alkohol umgewandelt, den er Anisalkohol nennt und welcher die Formel $C_8H_{10}O_2$ besitzt. Obwohl dieser Alkohol, wie die Glycole, zwei Sauerstoffatome enthält, so verhält er sich doch bei verschiedenen Reaktionen wie ein einatomiger Alkohol. In der That ist dieser Körper aber der Monomethyläther des unbekannten Benzylglycols:

$$\underset{\text{Anisalkohol.}}{C_8H_{10}O_2} = \underset{\text{Monomethyläther des Benzylglycols.}}{C_6H_4''\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\OCH_3\end{matrix}\right.}$$

Man kann leicht verstehen, warum dieser Körper nur eine einzige Reihe von Aethern liefern kann, da er nur ein einziges Atom typischen Wasserstoffs enthält.

Dreiatomige Alkohole oder Glycerine.

Obwohl aller Wahrscheinlichkeit nach jedem einatomigen Alkohol ein Glycol und ein Glycerin entspricht, kennt man bis jetzt nur zwei Glycerine; das eine ist das Propylglycerin $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$; das andere das Amylglycerin $\left.\begin{matrix}C_5H_9'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. Ausserdem scheint es, dass Wurtz neuerdings ein Acetat von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_{11}'''\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$ dargestellt hat, welches vielleicht beim Verseifen das Hexylglycerin $\left.\begin{matrix}C_6H_{11}'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ liefert. Da das Amylglycerin noch sehr wenig untersucht ist, so bezieht sich das im Folgenden Gesagte, wenn nicht ausdrücklich das

Gegentheil bemerkt ist, nur auf das Propylglycerin oder gewöhnliche Glycerin.

Die dreiatomigen Alkohole lassen sich von einem fundamentalen Kohlenwasserstoff ableiten, in welchem drei Atome Wasserstoff durch drei Hydroxyl vertreten sind.

Darstellung. Das gewöhnliche Glycerin entsteht beim Verseifen der natürlich vorkommenden fetten Körper, die nichts anderes als die Aether des Glycerins sind. Um es rein zu erhalten, verseift man mittelst Bleioxyd und Wasser; es bildet sich ein unlösliches Bleisalz und das in Freiheit gesetzte Glycerin löst sich. Durch diese Lösung leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff, um Spuren von Blei, die in derselben noch vorhanden sein können, niederzuschlagen, filtrirt und dampft ein; das Glycerin bleibt hierbei als syrupartige Flüssigkeit zurück. Industriell stellt man das Glycerin auch in der Weise dar, dass man die fetten Körper durch überhitzten Wasserdampf verseift. Das Glycerin und die Fettsäuren destilliren; man lässt das Destillat erkalten und trennt von demselben die Fettsäuren, welche auf seiner Oberfläche als feste Schicht abgeschieden werden. Die Flüssigkeit verdampft man weiter, wobei das Glycerin im Zustande sehr grosser Reinheit zurückbleibt.

Die Synthese des Glycerins ist bis jetzt noch nicht gelungen. **Wurtz** hat es zwar zurückbilden können, indem er das Allyltribromid denselben Prozessen unterwarf, nach welchen man aus dem Aethylenbromid Glycol darstellen kann. Das Allyltribromid ist aber selbst schon ein Derivat des Glycerins und lässt sich nur aus diesem und auf keine andere Weise darstellen.

Das Amylglycerin hat man durch Synthese dargestellt. Durch Behandeln des gebromten Amylenbromids mit Silberacetat entsteht der neutrale Essigäther des einmal gebromten Amylglycols. Verseift man diesen Aether mit Kaliumhydrat, so entsteht der einfach gebromte Amylglycol. Erhitzt man letzteren nochmals mit Kaliumhydrat, so wandelt er sich, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumbromid und Wasser, in Amylglycerin um.

$$1)\quad \left.\begin{matrix} C_5H_9Br'' \\ Br_2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C_5H_9Br'' \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Gebromtes Amylenbromid. — Silberacetat. — Silberbromid. — Gebromtes Amylglycoldiacetat.

$$2)\quad \left.\begin{matrix} C_5H_9Br'' \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} C_5H_9Br'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Gebromtes Amylglycoldiacetat. — Kaliumhydrat. — Kaliumacetat. — Einfach gebromter Amylglycol.

3) $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_5H_9'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Einfach gebromter Amylglycol. Kaliumhydrat. Kaliumbromid. Amylglycerin.

Eigenschaften. Die dreiatomigen Alkohole sind in ihren Eigenschaften den zweiatomigen Alkoholen sehr ähnlich; sie geben aber immer da, wo letztere zwei Derivate liefern, deren drei.

1) Oxydationsmittel. Die Oxydationsmittel bilden bei ihrer Einwirkung auf das Glycerin mehrere Säuren; eine derselben, die Glycerinsäure, entsteht, indem im Radikal O für H_2 eintritt.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_3H_3O'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycerin. Sauerstoff. Glycerinsäure. Wasser.

Wahrscheinlich lässt sich auch eine Säure darstellen, die durch Substitution von O_2 für H_4 entsteht. Der Analogie nach scheint es auch möglich zu sein, dass die Glycerine, deren Radikal genug Wasserstoff enthält, wie z. B. das Amylglycerin drei Sauerstoffatome an Stelle von sechs Wasserstoffatomen aufnehmen können.

Eine derartige Substitution ist indessen nur bei den sekundären und tertiären Glycerinen möglich. Die primären Glycerine, die einzigen welche bekannt sind, entstehen durch die Substitution von 3OH für 3H eines Kohlenwasserstoffs. Von diesen 3OH haben die beiden äusseren zwei Wasserstoffatome in ihrer Nachbarschaft, während das im Centrum befindliche, wie aus der folgenden Formel ersichtlich wird, nur ein einziges hat.

$$\begin{matrix}C^{OH}_{H_2}\\|\\C^{OH}_{H}\\|\\C^{H_2}_{OH}\end{matrix}$$

Da nun die Säuren entstehen, indem O in der Nähe des Hydroxyls für H_2 eintritt, so ist in diesem Falle die Substitution nur an den beiden äusseren, nicht mehr bei den mittleren Atomen möglich; man kann deshalb aus dem Glycerin nur zwei Säuren darstellen.

$$\begin{matrix}C^{OH}_{O''}\\|\\C^{OH}_{H}\\|\\C^{H_2}_{OH}\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C^{OH}_{O''}\\|\\C^{OH}_{H}\\|\\C^{O''}_{OH}\end{matrix}$$

Mit einem tertiären Glycerin würde das nicht mehr der Fall sein.

$$C_4H_{10}O_3 = C^{IV}\left\{\begin{array}{l}\left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\H_2\end{array}\right.\right)\\\left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\H_2\end{array}\right.\right)\\\left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\H_2\end{array}\right.\right)\\H\end{array}\right.$$

Hier haben die drei Hydroxylmoleküle H_2 in der Nachbarschaft. Die Substitution von O für H_2 könnte dreimal stattfinden, wobei die dreiatomige und dreibasische Säure

$$C^{IV}\left\{\begin{array}{l}\left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\end{array}\right.\right)\\\left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\end{array}\right.\right)\\\left(C\left\{\begin{array}{l}O''\\OH\end{array}\right.\right)\\H\end{array}\right.$$

entstände.

Ein Aldehyd des Glycerins ist bis jetzt noch nicht bekannt.

2) Wasserentziehende Mittel. Erhitzt man Glycerin mit einem Körper, der zu Wasser grosse Verwandtschaft hat, so verliert es $2H_2O$, indem eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung C_3H_4O überdestillirt, das sogenannte Acroleïn, letzteres gehört in die Reihe der Aldehyde und lässt sich nicht mehr mehr der Reihe des Glycerins einreihen.

3) Einwirkung von Alkalien. Bringt man ein Natriumstückchen in Glycerin, so entwickelt sich Anfangs Wasserstoff; bald aber wird die Masse teigartig und die Einwirkung hört auf. Könnte man die Substanz durch ein Lösungsmittel im flüssigen Zustande erhalten, so würde man wahrscheinlich ein, zwei und drei Atome Natrium für eins, zwei und drei Wasserstoffatome eintreten lassen können. Natürlicherweise dürfte das Lösungsmittel selbst nicht auf das Alkalimetall einwirken.

4) Einwirkung von Basen. Die Basen verbinden sich direkt mit dem Glycerin. Die hieraus hervorgegangenen Körper scheinen sich aber weniger als wahre atomistische Verbindungen ansehen zu lassen; man könnte ihre Verbindung vielleicht mit dem Verhältniss des Krystallwassers zu einem Salz vergleichen.

5) Einwirkung einatomiger sauerstoffhaltiger Säuren. Erhitzt man Glycerin und eine einatomige Säure in einem geschlossenen Gefässe, in Verhältnissen, die ihrem bezüglichen Mole-

kulargewichte entsprechen, so tritt doppelte Zersetzung ein. Ein Atom Wasserstoff wird durch das Säureradikal ersetzt, indem ein einsäuriger, zusammengesetzter Aether des Glycerins entsteht.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\C_7H_5O\\H_2\end{matrix}\right\}O_5 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycerin. Benzoësäure. Glycerinmonobenzoat. Wasser.

Erhitzt man den einsäurigen Aether mit einer neuen Menge derselben Säure, oder einer äquivalenten Menge einer anderen Säure, so entsteht durch eine der vorhergehenden identische Reaktion ein zweisäuriger Aether.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_2\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\C_2H_3O\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycerinmonobenzoat. Essigsäure. Glycerinacetobenzoat. Wasser.

Unterwirft man letzteren zum dritten Male der Einwirkung einer neuen Säuremenge, so erhält man Aether mit drei Säureradikalen.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\C_2H_3O\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\C_2H_3O\\C_7H_5O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycerinacetobenzoat. Buttersäure. Glycerinacetobutyrobenzoat. Wasser.

Die dreisäurigen Aether geben auch bei einer noch so lange anhaltenden Behandlung mit neuen Säuremengen durch doppelte Zersetzuung keine neuen Produkte; das Glycerin enthält also nur drei Atome typischen Wasserstoffs.

Bei diesen Reaktionen ist es nöthig, die Operation mehrere Male hintereinander immer wieder von Neuem zu beginnen. Man würde nicht im Stande sein, direkt durch Erhitzen von 1 Molekül Glycerin mit 2 Molekülen einer einatomigen Sänre den zweisäurigen Aether des Glycerins zu erhalten. Zur Darstellung desselben muss man sich immer erst den einsäurigen Aether bereiten und letzteren dann von Neuem mit Säure behandeln.

6) Einwirkung der Alkohole. Die Alkohole sind auf das Glycerin ohne Einwirkung. Erhitzt man dagegen den Bromwasserstoffäther eines einatomigen Alkohols mit einer Lösung von Kaliumhydrat in Glycerin, so erhält man ein Produkt, in welchem ein Theil des im Glycerin enthaltenen typischen Wasserstoffs durch ein Alkoholradikal er-

setzt ist. Wir werden später eine Methode kennen lernen, nach welcher die Darstellung derartiger Verbindungen noch besser gelingt.

7) Einwirkung von Wasserstoffsäuren. Diese gehen ebenso wie die Sauerstoffsäuren mit dem Glycerin eine doppelte Zersetzung ein, indem ihr Radikal an die Stelle der Gruppe HO tritt. Da das Glycerin drei Hydroxylmoleküle enthält, so sollte eine derartige Substitution dreimal vor sich gehen. Durch Einwirkung der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf das Glycerin, gelingt es indessen nicht, mehr als zwei Chlor- oder Bromatome an die Stelle des Restes HO einzuführen.

Die Jodwasserstoffsäure giebt sogar nicht einmal, wie die mit ihr verwandten Säuren, einen normalen Aether; es entsteht eine condensirte Verbindung von der Formel $C_6H_{11}JO_3$. Diese lässt sich als das Monojodhydrin des ersten Anhydrids des sekundären Glycerinalkohols ansehen.

$$\begin{matrix} C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix} = C_6H_{11}JO_3}$$

Diglycerinalkohol. — Erstes Anhydrid des Diglycerinalkohols. — Monojodhydrin des ersten Anhydrids des Diglycerinalkohols.

8) Einwirkung von Phosphorchlorid und -bromid. Phosphorchlorid und -bromid bilden bei ihrer Einwirkung auf Glycerin zunächst dieselben Verbindungen wie die entsprechenden Wasserstoffsäuren, doch geht ihre Einwirkung noch weiter, indem sie das gebildete Dichlorhydrin und Dibromhydrin in Trichlorhydrin und Tribromhydrin umwandeln.

$$C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ OH \end{matrix} \right. + PCl_5 = PCl_3O + C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

Dichlorhydrin. — Phosphorperchlorid. — Phosphoroxychlorid. — Trichorhydrin. — Chlorwasserstoffsäure.

Von den erwähnten Aethern des Glycerins kommen mehrere in der Natur vor; es sind dies die dreisäurigen Aether, Derivate von complicirten sauerstoffhaltigen Sänren, wie z. B. die Aether der Oelsäure, der Stearinsäure, der Magarinsäure, der Palmitinsäure etc. Diese Aether bezeichnet man als neutrale Fettkörper. Die natürlich vorkommenden neutralen Fettkörper sind mit den künstlich gebildeten ganz identitch.

9) Einwirkung des Phosphorjodids. Das Phosphorjodid

wirkt in ganz anderer Weise auf das Glycerin wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen; es wird Jod frei, indem sich der Jodwasserstoffsäureäther eines einatomigen ungesättigten Alkohols bildet, in welchem dasselbe Radikal wie im Glycerin, C_3H_5, enthalten ist. Die Zusammensetzung des so dargestellten Jodids ist demnach C_3H_5J; man bezeichnet es als Allyljodid; der ihm entsprechende Alkohol heisst Allylalkohol (Allylalkohol, weil in dem Knoblauch, Allium, das Sulfid des Radikals natürlich vorkommt).

Mit einem Gemenge von Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, liefert das Allyljodid Propylen, indem es sein Jodatom gegen ein Wasserstoffatom austauscht.

$$2C_3H_5J + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 2Hg'' = \left.\begin{matrix}Hg''\\J_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Hg''\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2C_3H_6$$

Allyljodid. Chlorwasserstoffsäure. Quecksilber. Quecksilberjodid. Quecksilberchlorid. Propylen.

Mit Silberoxalat behandelt, erleidet das Allyljodid eine durch die Gleichung

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\J\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2C_2''\\(C_3H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\}\right)$$

Allyljodid. Silberoxalat. Allyloxalat. Silberjodid.

dargestellte doppelte Zersetzung.

Das so entstandene Allyloxalat zersetzt sich bei der Behandlung mit Ammoniak in Oxamid und Allylalkohol.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_3H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Allyloxalat. Ammoniak. Oxamid. Allylalkohol.

Endlich treibt das Brom das Jod des Allyljodids aus, indem Allyltribromid $C_3H_5Br_3$ entsteht; aus letzterem hat **Wurtz** das Glycerin zurückgebildet.

Glycide. Lässt man Kaliumhydrat auf das Dichlorhydrin des Glycerin einwirken, so wird Chlorwasserstoffsäure frei, indem eine Verbindung zurückbleibt, welche Berthelot als Epichlorhydrin bezeichnet. Reboul hat gezeigt, dass diese Verbindung der Chlorwasserstoffsäureäther eines ersten, im Zustande der Freiheit unbekannten Anhydrids ist, welcher sich wie ein Alkohol verhält. Er hat dieses unbekannte Anhydrid Glycid genannt.

$$C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C_5H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right. \qquad \underbrace{C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right. = C_3H_5OCl}$$

Glycerin. Erstes Anhydrid des Glycerins, Glycid. Chlorwasserstoffsäureäther des Glycids.

Die Reaktion, nach welcher das Chlorwasserstoffsäure-Glycid entsteht, wird durch nachstehende Gleichung versinnlicht:

$$C_3H_5''' \begin{cases} OH \\ Cl \\ Cl \end{cases} + \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\} O = C_3H_5''' \begin{cases} O'' \\ Cl \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O + \begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\Big\}$$

Dichlorhydrin. Kaliumhydrat. Chlorwasserstoffsäure-Glycid. Wasser. Kaliumchlord.

Ersetzt man in der vorhergehenden Darstellungsmethode das Dichlorhydrin durch das Dibromhydrin, so erhält man das Bromwasserstoffsäure - Glycid C_3H_5BrO. Die Aether des Glycids haben eine grosse Neigung zu dem Typus des Glycerins, von dem sie sich ableiten, zurückzukehren.

Einwirkung von Wasserstoffsäuren. Die Wasserstoffsäuren verbinden sich mit Chlorwasserstoffsäure-Glycid direkt unter Bildung eines einfachen Glycerinäthers mit zwei Haloidradikalen, die sowohl unter sich gleich, als verschieden sein können.

$$C_3H_5OCl + HBr = C_3H_6BrClO$$

Chlorwasserstoffsäure-Glycid. Bromwasserstoffsäure. Glycerinchlorbromhydrin.

Mit festem Kaliumjodid erhitzt, setzt sich das Chlorwasserstoffsäure-Glycid in Jodwasserstoffsäure-Glycid um.

$$C_3H_5ClO + \begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\Big\} = \begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\Big\} + C_3H_5JO$$

Chlorwasserstoffsäure-Glycid. Kaliumjodid. Kaliumchlorid. Jodwasserstoffsäure-Glycid.

Letzterer Körper verbindet sich direkt mit Jodwasserstoffsäure, zu dem Dijodhydrin des Glycerins, welches sich, wie bereits bemerkt, nach keiner anderen Methode darstellen lässt.

Die einfachen Aether des Glycerins, die sich durch die Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Epichlorhydrin oder Epibromhydrin gebildet haben, gehen bei der Berührung mit Kaliumhydrat wieder in die Verbindungen über, aus welchen sie entstanden sind.

Einwirkung von Sauerstoffsäuren. Die Sauerstoffsäuren verbinden sich gleichfalls mit dem Epichlorhydrin, die Einwirkung muss aber durch Wärme begünstigt werden. In diesem Falle bildet sich ein gemischter Aether, wie aus folgender Gleichung ersichtlich wird:

$$C_3H_5OCl + C_2H_4O_2 = \underbrace{C_5H_9ClO_3 = C_3H_9''' \begin{cases} OC_2H_3O \\ Cl \\ OH \end{cases}}$$

Epichlorhydrin. Essigsäure. Glycerinacetochlorhydrat.

Einwirkung der unterchlorigen Säure. Bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Epichlorhydrin bildet sich ein Aether, der nicht das Dichlorhydrin des Glycerins, sondern der eines vieratomigen Alkohols derselben Reihe ist.

$$C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C_3H_4^{IV}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Epichlorhydrin. — Unterchlorige Säure. — Dichlorhydrin des Propylphycits.

Einwirkung von Alkoholen. Die verschiedenen Alkohole können sich ebenfalls mit dem Epichlorhydrin und Epibromhydrin verbinden; es entstehen die Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäureäther des Glycerins mit dem Alkoholradikal.

$$C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\Cl\end{matrix}\right.$$

Epichlorhydrin. — Alkohol. — Aethylchorhydrin.

Mit Alkalien behandelt, verlieren die letzteren Verbindungen ein Molekül Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, indem ein alkoholischer Aether des Glycids zurückbleibt.

$$C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Aethylchlorhydrin. — Kaliumhydrat. — Aethylglycid. — Wasser. — Kaliumchlorid.

Die neuentstandenen Produkte können sich ihrerseits abermals mit Alkoholen verbinden; es entstehen dann Glycerinäther, die zwei Radikale enthalten, welche beide entweder aus demselben einatomigen Alkohol herstammen, oder sich von zwei verschiedenartigen Alkoholen ableiten.

$$C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_3'''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right.$$

Aethylglycid. — Alkohol. — Diäthylglycerin.

Einwirkung des Wassers. Das Wasser wird direkt vom Epichlorhydrin fixirt, wobei das Monochlorhydrin des Glycerins entsteht.

$$C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right. + H_2O = C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Epichlorhydrin. — Alkohol. — Monochlorhydrin.

Beim Ueberblick aller vorher erwähnten Reaktionen ersieht man, dass dem Glycerin ein erstes Anhydrid entspricht, welches von demselben durch H_2O unterschieden ist. Während das Glycerin einen dreiatomigen Alkohol darstellt, spielt dieses, sein erstes Anhydrid, die Rolle eines einatomigen Alkohols, dessen sämmtliche Produkte grosse Neigung haben zur Anordnungsweise des Glycerins zurückzukehren.

Neben dem Epichlorhydrin hat Berthelot und später Reboul eine andere Verbindung, von der Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2$ dargestellt, die sich durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ bereiten lässt. Obwohl diese Verbindung, welche vom Trichlorhydrin durch ein Weniger von HCl verschieden ist, durch Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure in die ursprüngliche Verbindung wieder übergehen kann, möchte sich dasselbe doch nicht als zu der Gruppe des Glycerins gehörig ansehen lassen.

Gerade so verhält es sich mit einem Körper, welchen Berthelot als Hemibromhydrin beschrieben hat; derselbe hat die Formel

$$C_6H_9BrO_2.$$

Condensirte Glycerine. Zwei, drei, *n* Moleküle Glycerin können sich zu einem einzigen Molekül verbinden. Hierbei verlieren sie 1, 2, *n*—1 Moleküle Wasser. Die so entstehenden Verbindungen enthalten eine grössere Anzahl von typischen Wasserstoffatomen als diejenigen, aus welchen sie entstanden sind und treten in Folge davon als Alkohole von höherer Atomigkeit auf.

$$C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. + C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. = \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O + \begin{matrix} C_3H_5''' \\ \\ C_3H_5''' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Glycerin. Glycerin. Wasser. Diglycerinalkohol.

$$\begin{matrix} C_3H_5''' \\ \\ C_3H_5''' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. + C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. = \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O + \begin{matrix} C_3H_5''' \\ \\ C_3H_5''' \\ \\ C_3H_5''' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ O \\ OH \\ O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Diglycerinalkohol. Glycerin. Wasser. Triglycerinalkohol.

Darstellungsweise. Die Darstellung dieser Körper ist bis jetzt nur nach einer Methode gelungen. Man erhitzt ein Gemenge von Mono- und Dichlorhydrin mit Glycerin. Das Dichlorhydrin geht zunächst in Monochlorhydrin über, letzteres wirkt weiter auf das

Glycerin und bildet die condensirten Alkohole. Diese Reaktion ist mit derjenigen identisch, nach welcher man durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Glycol die condensirten Glycole darstellt.

$$C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. + C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. = 2\left(C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ Cl \end{matrix} \right. \right)$$

Dichlorhydrin. Glycerin. Monochlorhydrin.

$$C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ Cl \end{matrix} \right. + C_3H_5''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. = \left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} + \begin{matrix} C_3H_5''' \\ \\ C_3H_5''' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Monochlorhydrin. Glycerin. Chlorwasserstoffsäure. Diglycerinalkohol.

Die gebildete Chlorwasserstoffsäure verwandelt eine neue Quantität Glycerin in Monochlorhydrin, welche, in Berührung mit dem Diglycerinalkohol, Triglycerinalkohol bildet und so fort.

Die Polyglycerinalkohole werden durch fraktionirte Destillation im luftleeren Raume von einander getrennt.

Eigenschaften. — Die Polyglycerinalkohole sind in Bezug auf ihre Eigenschaften noch wenig untersucht; es ist indessen nicht zweifelhaft, dass sie wirkliche Alkohole sind, die sich ätherificiren lassen; man erhält in der That bei der Methode, die zu ihrer Darstellung dient, die einfachen und zweifachen Chlorwasserstoffsäureäther des Diglycerinalkohols unabhängig von ihnen. In Berührung mit Kaliumhydrat geht der Monochlorwasserstoffsäureäther unter Verlust von Chlorwasserstoffsäure in das erste Anhydrid des Diglycerinalkohols über.

$$\left. \begin{matrix} C_3H_5''' \\ \\ C_3H_5''' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ O'' \\ OH \\ Cl \end{matrix} \right. \right\} + \left. \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right\} O = \left. \begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O + \begin{matrix} C_3H_5''' \\ \\ C_3H_5''' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O'' \\ OH \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right.$$

Diglycerinmonochlorhydrin. Kaliumhydrat. Kaliumchlorid. Wasser. Erstes Anhydrid des Diglycerins.

Wie bereits bemerkt, tritt das anormale Jodhydrin von Berthelot als der Monojodwasserstoffsäureäther dieses die Rolle eines Alkohols spielenden Anhydrids auf; dieses Jodhydrin verliert bei der Behandlung mit Kaliumhydrat HJ, indem Glyceryloxyd $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix} \right\} O_3$ entsteht, welches als das zweite Anhydrid des Diglycerins angesehen werden kann.

Während also in der Reihe der Glycole jedem condensirten Gly-
in einziges Anhydrid entspricht, da diese Alkohole alle zwei-
g sind, finden wir bei den verschiedenen condensirten Glycerinen
ɜre Anhydride.

Ƹs ist bemerkenswerth, dass die ersten Anhydride sowohl der
ıle als der Glycerine, die sich entweder vom einfachen Alkohol
von den verschiedenen Condensationsprodukten, die er bildet,
en lassen, unter sich polymer sind.

Glycole.

$C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

Glycol.

C_2H_4O

Anhydrid des Glycols.

$\begin{matrix}C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C_2H_4''\left\{OH\right.\end{matrix}$

Diäthylenalkohol.

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_8O_2}$

Anhydrid des Diäthylenglycols.

$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\left\{OH\right.\\C_2H_4''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\\C_2H_4''\left\{OH\right.\end{matrix}\right\}$

Triäthylenglycol.

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}O_3 = C_6H_{12}O_3}$

Anhydrid des Triäthylen glycols.

Glycerine.

$C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$

Glycerin.

$\underbrace{C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right. = C_3H_6O_2}$

Glycid.

$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\end{matrix}\right.\\C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}$

Diglycerinalkohol.

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\O\end{matrix}\right.\\C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} = C_6H_{12}O_4}$

Erstes Anhydrid des Diglycerinalkohols.

$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\end{matrix}\right.\\C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}$

Triglycerinalkohol.

$\underbrace{\begin{matrix}C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\O\end{matrix}\right.\\C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right. = C_9H_{18}O_6\\C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}}$

Erstes Anhydrid des Triglycerinalkohol.

Bei Gelegenheit der Phosphorsäure ist bereits bemerkt worden, dass dieselbe Condensationsprodukte bildet, und dass jedem dieser Condensationsprodukte ein erstes Anhydrid entspricht, welches dem ersten Phosphorsäureanhydrid polymer ist. Die Entdeckung der condensirten Glycerine und Glycole hat zum ersten Male Licht auf diese mineralischen Verbindungen geworfen, deren Studium von Schwierigkeiten begleitet war, so dass man nur durch Analogie ihre wahre Constitution ermitteln konnte.

Glycerin-Verbindungen der mehrbasischen Säuren. Behandelt man Glycerin mit einer mehrbasischen Säure, so verbinden sich beide unter Wasserabspaltung. Die entstandenen Verbindungen gehören einem Typus an, welcher condensirter als derjenige der Körper ist, aus denen sie entstanden war; es sind Condensationsprodukte mit sauren Eigenschaften.

Eigenschaften des gewöhnlichen Glycerins. Das gewöhnliche, im luftleeren Raume condensirte Glycerin ist ein zäher, farb- und geruchloser Syrup von süssem Geschmack; es zieht die atmosphärische Feuchtigkeit an; sein specifisches Gewicht beträgt bei $+ 15.5^0$ 1.26, es ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Aether; es löst zerfliessliche Salze, mehrere Sulfate, Chloride und Nitrate von Metallen und selbst Bleioxyd.

Bei einer Temperatur von $20-30^0$ mit Wasser und Bierhefe zersetzt, erleidet das Glycerin eine Art Gährung; es entsteht hierbei Propionsäure, etwas Essig- und Ameisensäure und wenig Gas.

Erhitzt man eine wässerige Lösung von Oxalsäure mit Glycerin, so zerlegt letzteres die erstere Säure ganz glatt in Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid ohne selbst bei der Reaktion anderes als durch seine Gegenwart zu wirken, indem dieselbe Menge Glycerin unbegrenzt lange die beschriebene Zerlegung der Oxalsäure bewirkt.

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\} O + CO_2$$

Oxalsäure. Ameisensäure. Kohlensäureanhydrid.

Vieratomige Alkohole.

Von vieratomigen Alkoholen sind bis jetzt nur zwei, der Erythrit $C_4H_{10}O_4$ und der Propylphycit $C_3H_8O_4$ bekannt; vielleicht ist auch das Mekonin $C_{10}H_{10}O_4$ ein solcher.

Der Erythrit lässt sich von dem fundamentalen Kohlenwasserstoff C_4H_{10} ableiten, grade wie der Butylalkohol und der Butylglycol, von welchen er nur durch seine Sauerstoffmenge verschieden ist. Seine wahre Formel wurde von de Luynes aufgestellt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Erythrit hat dieser eine Verbindung erhalten, welche mit dem Butyljodid C_4H_9J isomer ist. Hieraus wird ersichtlich, dass im Erythrit 4 Kohlenstoff- und 10 Wasserstoffatome vorhanden sind.

$$\underset{\text{Erythrit.}}{C_4H_{10}O_4} + \underset{\text{Jodwasserstoffsäure.}}{7\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Wasser.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{Butylenjodhydrat.}}{C_4H_9J} + \underset{\text{Jod.}}{3\left(\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Big)}$$

Berthelot hat gefunden, dass der Erythrit sich wie die Alkohole unter Abspaltung von Wasser mit Säuren verbindet; er hat die gebildeten Aether als Erythride bezeichnet.

Bedenkt man, dass in allen Reihen, in welchen man mehrere Alkohole von verschiedener Atomigkeit kennt, der Sauerstoffgehalt dieser Alkohole wie ihre Atomigkeit wächst und zwar so, dass die Atomigkeit stets gleich der Zahl der im Alkohol enthaltenen Sauerstoffatome ist, so lässt sich nicht bezweifeln, dass die Zahl vier die Atomigkeit des Erythrits ausdrückt; er ist also der vieratomige Alkohol in einer Reihe, in welcher auch schon ein Alkohol und ein Glycol bekannt ist, deren Glycerin aber noch fehlt.

$C_4H_{10}O$	$C_4H_{10}O_2$	$C_4H_{10}O_3$	$C_4H_{10}O_4$
Butylalkohol.	Butylglycol.	Butylglycerin. (unbekannt.)	Erythrit.

Durch Platinschwarz oxydirt liefert der Erythrit eine Säure.

Der Propylphycit ist synthetisch von Carius dargestellt worden, indem er Epichlorhydrin mit unterchloriger Säure verband und dadurch das Dichlorhydrin des Propylphycits erhielt.

Dieses Dichlorhydrin liefert bei der Behandlung mit Silberacetat das Diacetin desselben Alkohols, aus welchem sich dann weiter durch Verseifung der Propylphycit darstellen lässt.

$$1)\qquad \underset{\text{Epichlorhydrin.}}{C_3H_5'''\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Unterchlorige Säure.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Dichlorhydrin des Propylphycits.}}{C_3H_4^{IV}\left\{\begin{matrix}Cl_2\\OH\\OH\end{matrix}\right.}$$



$$C_3H_4^{IV}\left\{\begin{matrix}Cl_2\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\Big) = 2\left(\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

...chlorhydrin des Propylphycits. — Silberacetat. — Silberchlor...

$$+ \quad C_3H_4^{IV}\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Diacetat des Propylphycits.

$$C_3H_4^{IV}\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 3\Big(C_2H...$$

Diacetat des Propylphycits. — Kalium-hydrat. — Kal... ac...

$$+ \quad C_3H_4^{IV}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Propylphycit.

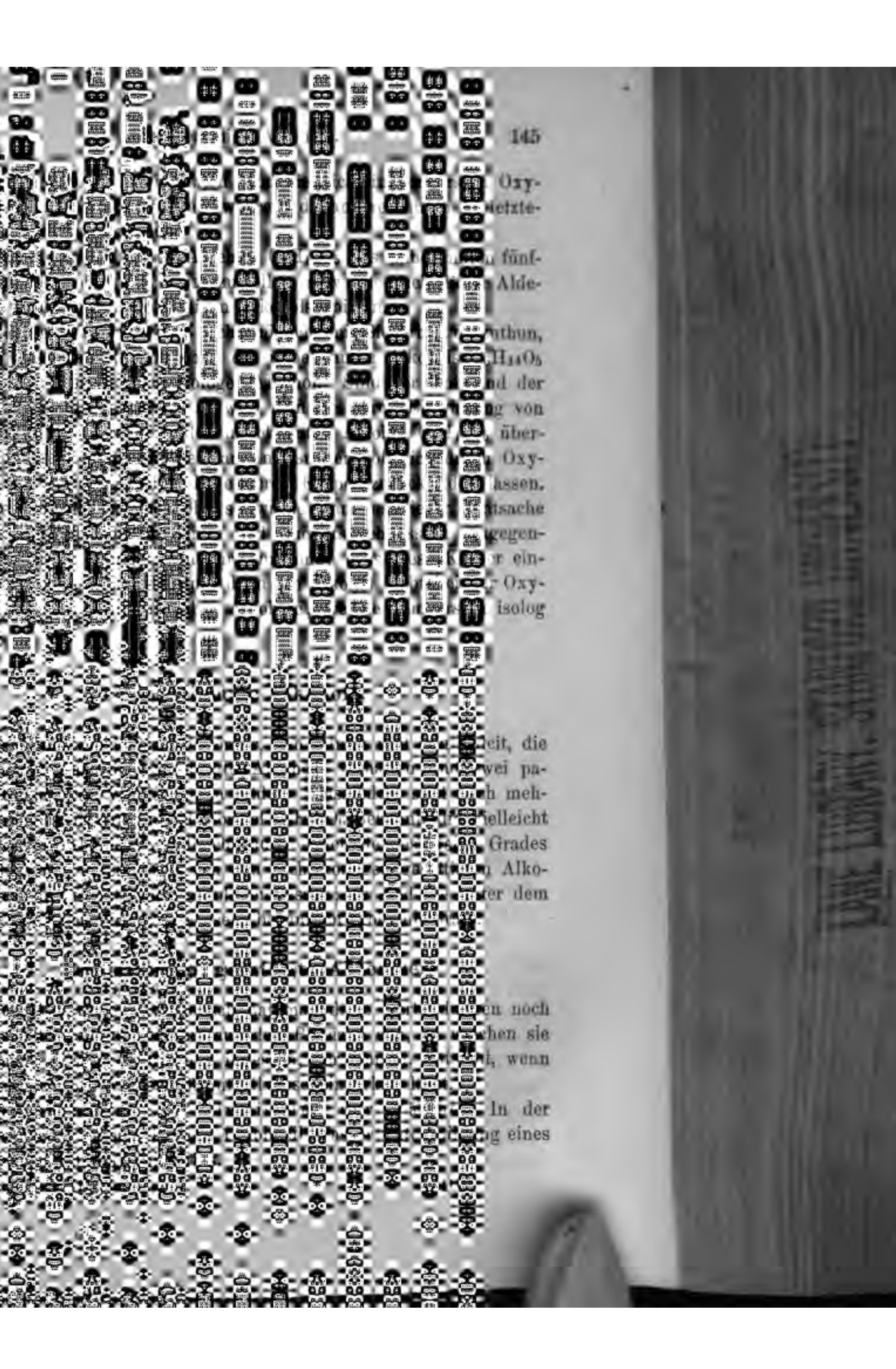
Fünfatomige Alkohole.

Bis jetzt ist kein fünfatomiger Alkohol mit Sicher... ...ren aber zwei isomere Körper, der **Pinit** und d... ...die Lücke ausfüllen könnten.

...beiden Verbindungen haben die Formel C_6H_{12}... ...hat nachgewiesen, dass sie sich wie Alkohole verh... ...nkt, dass sie fünf Sauerstoffatome enthalten, ...ein, sie als fünfatomige Alkohole aufzufassen.

...erhin ist zu bemerken, dass, wenn diese Ann... ...Pinit und der Quercit gesättigte oder ungesätt... ...würden, welche dem unbekannten Alkohol C_6... ...nn würde man einen solchen Alkohol der Ei... ...smitteln unterwerfen, so müsste er einen ers... ...liefern.

...erseits können die Alkohole gerade so viele Ald... ...ahl ihrer Atomigkeit ausdrückt und nur der le... ...te dieser Aldehyde braucht vollständig die Eigens... ...verloren zu haben, während die anderen w... ...ig die Eigenschaften von Alkoholen und Aldeh...



$$\underset{\text{Dulcit.}}{C_6H_{14}O_6} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Dulcitan.}}{C_6H_{12}O_5}$$

2) Einwirkung von Oxydationsmitteln. Starke Oxydationsmittel reissen das Molekül dieser Körper auseinander, indem Oxalsäure entsteht. Sind die Mittel weniger stark, so entstehen Säuren, die zu den Alkoholen in solchen Beziehungen stehen, dass ein oder mehrere Sauerstoffatome an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen oder einem Vielfachen davon eintreten. Mit Platinschwarz geht eine wässerige Lösung von Mannit in die Mannitsäure, von der Formel $C_6H_{12}O_7$, und einen zuckerartigen Körper, die Mannitose $C_6H_{12}O_6$ über.

Verdünnte Salpetersäure wandelt den Mannit in eine Säure $C_6H_{10}O_8$ um, die mit der Zuckersäure identisch, oder derselben analog zu sein scheint. Der Dulcit verwandelt sich in ein Isomer dieser Säure, die Schleimsäure.

$$\underset{\text{Mannit.}}{2C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mannitose.}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Mannit.}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mannitsäure.}}{C_6H_{12}O_7} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Mannit.}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Zuckersäure.}}{C_6H_{10}O_8} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

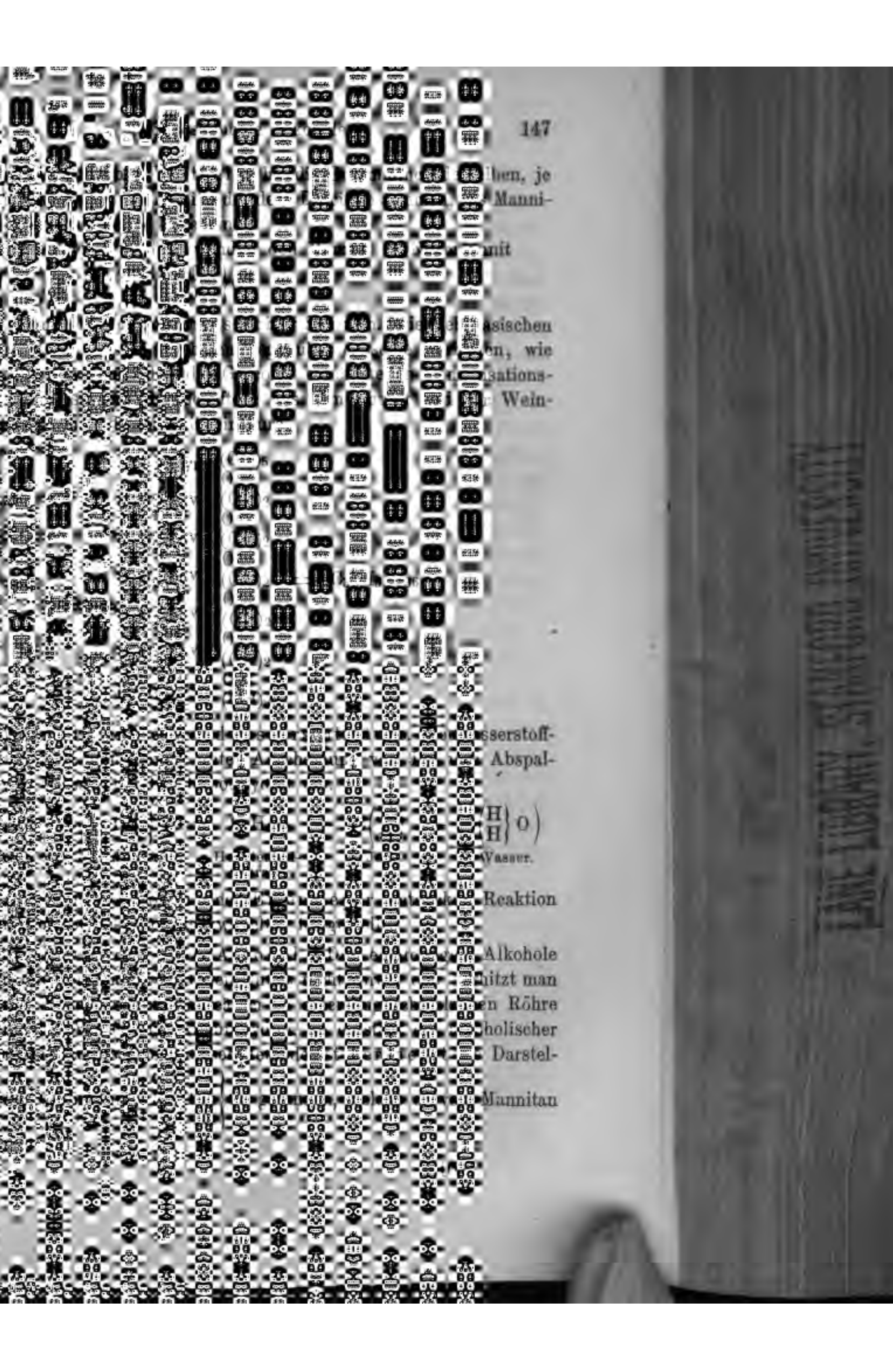
$$\underset{\text{Dulcit}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Schleimsäure.}}{C_6H_{10}O_8} + \underset{\text{Wasser.}}{2H^2O}$$

Die Umwandlung des Mannits in Mannit- und Zuckersäure und diejenige des Dulcits in Schleimsäure entspricht durchaus der Umwandlung des Glycols in Glycolsäure und Oxalsäure.

3) Einwirkung einatomiger Säuren. Die Alkohole dieser Reihe absorbiren bei 100^0 keine gasförmige Chlorwasserstoffsäure. Lässt man dagegen die Säure in concentrirter wässriger Lösung einwirken, so verbinden sie sich damit, unter Abspaltung von Wasser, zu neutralen Körpern.

Dasselbe findet auch bei der Einwirkung von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure etc. bei einer Temperatur von 250^0 statt.

Die erwähnten neutralen Verbindungen sind den einfachen oder zusammengesetzten Aethern der anderen Alkohole, besonders denen



...nwirkung von Basen. Die Basen verbin...
...t und Dulcit genau in derselben Art, wie m...
...len.

...ifung der Mannitanide und Dulcitanide. Bei ...
Basen entsteht aus diesen Aethern nicht der ...
...s welchem sie abstammen, wohl aber das er...
Die Mannitanide geben Mannitan $C_6H_{12}O_5$ u...
...citan. Bei einem Versuch mit dem buttersaure...
...t sogar ein zweites Anhydrid des Mannits dar...
...nnid nennt.

...uren erhitzt, geben das Mannitan und Dulc...
...n Mannitanide und Dulcitanide; gerade so sc...
...annit zu verhalten.

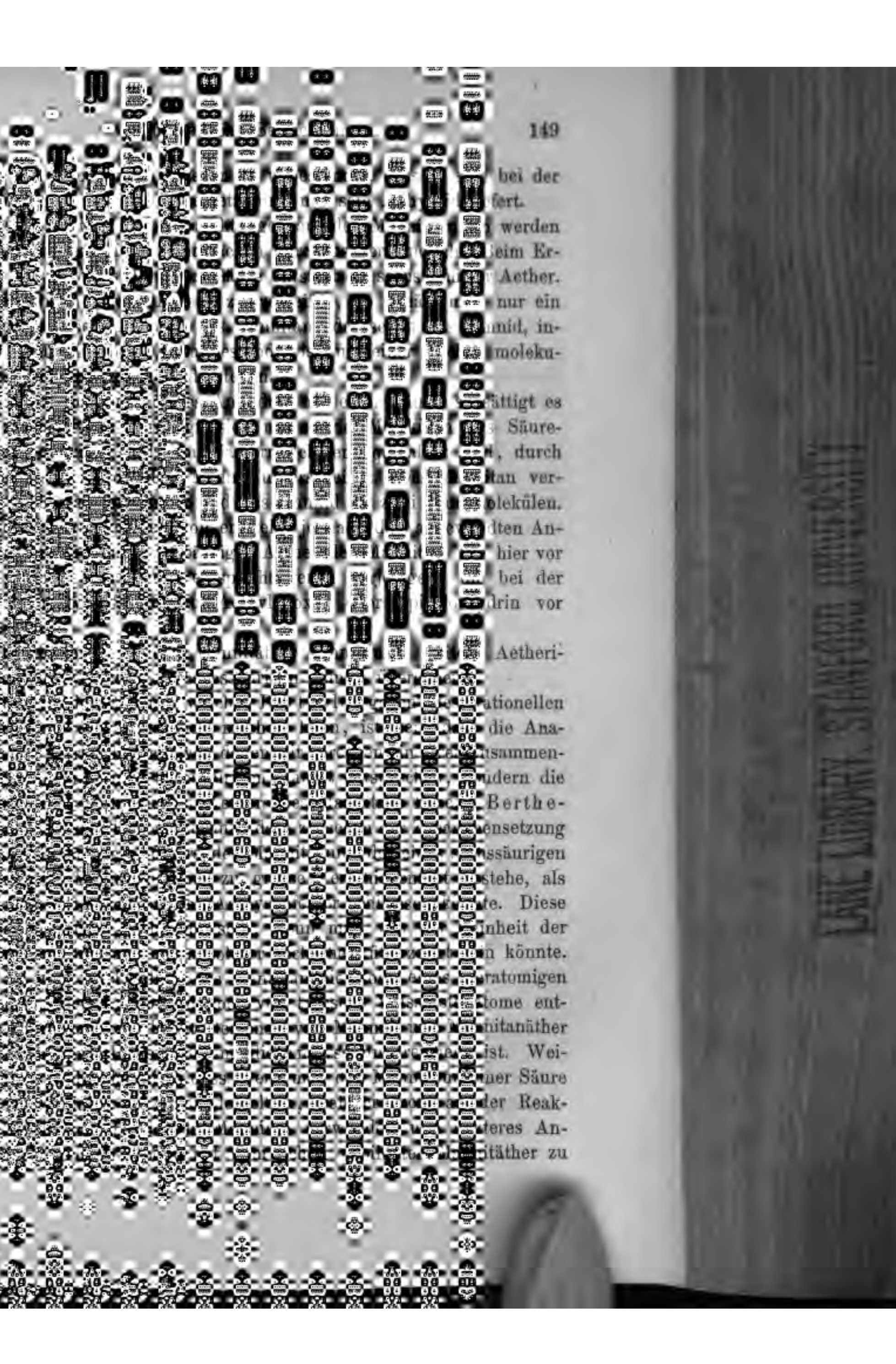
...achtung der vorher erwähnten That...
...t zieht aus der Thatsache, dass bei der V...
...e Mannitan entsteht und aus der Rückbildung
... dem Mannitan den Schluss:

... Mannit kein Alkohol ist, dass aber das Mann...
...igenschaften besitzt; letzterem giebt er eine...
...s.

...uet stimmt mit dieser Ansicht nicht überein:
...t, dass das Mannitan ein Alkohol ist, denn, wi...
...halten sich die alkoholischen Anhydride, so la...
Wasserstoff enthalten, wie die Produkte, von...
...n. Der wahre, fundamentale Alkohol aber ist...
...t hat eine Atomigkeit von sechs, wie es seine...
..., ebenso wie die Thatsache beweisen, dass im...
die Gruppe NO_2 an die Stelle von H_6 getret...
...Mannitan ist nur ein Anhydrid mit zwei Atom...
...ffs weniger als der Alkohol, aus welchem es...
... vieratomiger Alkohol auftreten.

... Theorie erklärt die Thatsachen gerade so gut...
B...t und hat noch ausserdem den beträchtlich...
...m Einklang mit den bei den anderen Alkoholrei...
...heinungen zu setzen ist.

...Betrachtung der condensirten Alkohole hat geze...
...ale Verbindung mit zunehmender molekularer ...
...digkeit abnimmt, indem mit mehr und mehr...
...dride entstehen. So ist z. B. der gewöhnlich...
..., dass man ihn aus Aethylenoxyd und Wass...



bei der
fert.
werden
eim Er-
Aether.
nur ein
mid, in-
moleku-

ättigt es
Säure-
, durch
tan ver-
olekülen.
dten An-
hier vor
bei der
drin vor

Aetheri-

ationellen
die Ana-
sammen-
dern die
Berthe-
ensetzung
ssäurigen
stehe, als
te. Diese
nheit der
n könnte.
ratomigen
tome ent-
nitanäther
ist. Wei-
ner Säure
der Reak-
teres An-
itäther zu

condensirten Produkten verbindet, welche die Einwirkungen noch complicirter machen.

Um so mehr muss eine derartige Erscheinung statthaben, wenn man Mannitan direkt mit einer Säure erhitzt.

Wir betrachten also den Mannit als einen sechsatomigen Alkohol und das Mannitan als ein Anhydrid, welches die Rolle eines vieratomigen Alkohols spielen kann, aber mehr das Bestreben hat, sich ohne Abspaltung von Wasser mit Säuren zu verbinden und einen einsäurigen Aether des Alkohols, aus dem er entstanden ist, zurückzubilden.

Die Oxydation des Mannits kommt unserer Auffassung zu Hülfe. Wenn das Mannitan die Rolle eines Alkohols spielt, so muss die erste aus diesem Alkohol abgeleitete Säure die Formel $C_6H_{10}O_6$ haben, die zweite $C_6H_8O_7$. Dies wird aus den folgenden beiden Gleichungen ersichtlich:

$$\underset{\text{Mannitan.}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_2} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Erste Säure.}}{C_6H_{10}O_6}$$

$$\underset{\text{Mannitan.}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_4} = \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underset{\text{Zweite Säure.}}{C_6H_8O_7}$$

Spielt dagegen der Mannit die Rolle eines Alkohols, so haben die beiden ersten Säuren, welche durch Oxydation entstehen, die Formeln $C_6H_{12}O_7$ und $C_6H_{10}O_8$, was die beiden folgenden Gleichungen zeigen:

$$\underset{\text{Mannit.}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_2} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Erste Säure.}}{C_6H_{12}O_7}$$

$$\underset{\text{Mannit.}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_4} = \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underset{\text{Zweite Säure.}}{C_6H_{10}O_8}$$

Die Säure $C_6H_{12}O_7$ ist die von Gorup Besanez durch Oxydation des Mannits vermittelst Platinschwarz dargestellte Mannitsäure und die Säure $C_6H_{10}O_8$ ist die Zuckersäure, welche man durch Oxydation des Mannits mit Salpetersäure erhält.

Glycosen.

Ausser den Mannit und Dulcit giebt es, wie bereits erwähnt, eine Klasse isomerer Körper, die man unter dem Namen der zuckerähnlichen Körper, der Glycosen, zusammenfasst. Sie haben die Formel $C_6H_{12}O_6$. Diese Körper können sich mit den Säuren gerade wie

der Mannit verbinden; wie gross dagegen ihre Atomigkeit ist, ob es sechsatomige Alkohole sind, isolog dem Mannit, wie dies ihre sechs Sauerstoffatome anzudeuten scheinen, oder ob es vielmehr Aldehyde sind, welche sich von dem Mannit und dem Dulcit ableiten und noch wie fünfatomige Alkohole auftreten; alles das sind Fragen, welche Berthelot stellt, ohne sie zu lösen.

Versuchen wir eine Lösung derselben.

Linnemann hat gefunden, dass die gewöhnliche Glycose durch Absorption von nascirendem Wasserstoff in Mannit übergeht. Aus diesem Grunde lässt sich diese Verbindung nicht mehr als sechsatomiger von dem gesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{12} herstammende Alkohol ansehen. Wir haben aber gesehen, dass ein ungesättigter Kohlenwasserstoff Derivate von einem dem seinigen gleichen Sättigungsgrade geben kann, deshalb kann die Glycose ebensowohl ein ungesättigter Alkohol als ein Aldehyd sein und die Versuche von Linnemann geben uns in dicser Beziehung keine weitere Aufklärung.

Bis jetzt aber kennen wir kein einziges Beispiel eines Alkohols der bei der Oxydation unter Wasserstoffverlust in einen neuen, ihm selbst isologen Alkohol übergeht. In diesem Fall bildet sich stets ein Aldehyd.

Durch Oxydation hat Gorup Besanez aus dem Mannit eine Glycose erhalten und aus diesem Grunde liegt die Ansicht, dass die Glycosen Aldehyde des ersten Grades sind, sehr nahe.

Dazu kommt noch ein zweiter Beweis. Die Glycose geht bei der Oxydation in Zuckersäure über und diese Oxydation lässt sich nur unter der Annahme hinreichend erklären, dass sie ein Aldehydalkohol ist, denn nur dann versteht man, dass sie ein Atom Sauerstoff fixiren kann, ehe sie eine neue Substitution erleidet.

Bezgüglich der Frage, ob es die Glycosen sind, welche die Rolle von Alkohol spielen, oder ihre ersten Anhydride, die Glycosane $C_{12}H_{10}O_5$ müssten wir das beim Mannit bereits Gesagte wiederholeu.

Uebrigens nähern wir uns hier mit unseren Ansichten ganz denjenigen von Berthelot, welcher die Möglichkeit von Glycosenäthern wie von Glycosanen annimmt; kurz wir betrachten die Glycosen als Aldehyde des ersten Grades von fünfatomigen Alkoholen, welche, obwohl sie Anhydride und Glycosane bilden können, die Funktion der Körper, von denen sie herstammen, beibehalten.

Die Zahl der bekannten Glycosen ist jetzt sehr zahlreich, es sind:

1) Die gewöhnl. Glycose. Sie entsteht aus der Stärke durch Wasserauf-

nahme unter dem Einfluss verdünnter Säuren oder der Diastase, einem Ferment, welches in der gekeimten Gerste, dem Malz, vorkommt. Diese Glycose findet man noch ausserdem im Honig, dem Traubenzucker etc. Ebenso findet sie sich einzig und allein als das zuckerhaltige Prinzip bei den am Diabetes mellitus, der Zuckerharnruhr Leidenden.

2) Die Maltose, welche nur durch ihr Drehungsvermögen von der Glycose unterschieden ist und dargestellt wird, indem man die Einwirkung der gekeimten Gerste auf die Stärke nicht allzulange andauern lässt.

3) Die Levulose, welche in dem durch Säuren modificirten Rohrzucker, Invertzucker, vorkommt und welche man auch rein darstellen kann, indem man in das Inulin, eine der Stärke analoge Verbindung, durch Behandlung desselben mit verdünnten Säuren, Wasser einführt.

4) Die Mannitose, welche man durch Oxydation des Mannits erhält.

5) Die Galactose, dargestellt durch die Einwirkung von Säuren auf Milchzucker, Lactose.

6) Der Inosid oder Muskelzucker, dargestellt aus dem Fleisch der Muskeln.

7) Das Sorbin, welches man aus dem Saft der Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) darstellt.

8) Das Eucalyn, erhalten bei der Gährung der Melitose in Folge der Zerstörung einer anderen Zuckerart, welche, mit dem Eucalyn vereinigt, die Melitose zu bilden scheint.

Die vier ersten dieser Glycosen haben unter sich grosse Analogien. Sie unterscheiden sich unter einander fast nur durch ihr Drehungsvermögen, gewisse physikalische und einige chemische Eigenschaften von geringer Bedeutung. Es sind fast eher vier verschiedene allotropische Zustände eines und desselben Körpers als vier Isomere. Um so mehr entfernt sich die Galactose von den erwähnten Körpern. In der That liefert sie, während jene bei der Oxydation Zuckersäure bilden, eine dieser isomere Säure, die Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$.

In Betreff der drei letzterwähnten Zuckerarten ist zu bemerken, dass sie noch durch grössere Verschiedenheiten unterschieden sind. Während alle übrigen in Berührung mit Bierhefe die alkoholische Gährung erleiden, gähren letztere entweder gar nicht, oder nur unter ganz besonderen Verhältnissen.

Mit Ausnahme des Inosits erleiden die Glycosen in Berührung mit Alkalien bei 100° eine Veränderung; sie reduciren das Kalium-

Kupfertartrat, indem rothes Kupfersuboxyd fällt und werden in der Kälte von concentrirter Schwefelsäure nicht verkohlt. Sie unterscheiden sich deutlich von dem Mannit und Dulcit, welche letzteren bei 100⁰ mit Alkalien in Berührung, sich nicht verändern.

Die Aether der Glycosen nennt man Glycoside.

Eine grosse Zahl von Glycosiden kommen in Pflanzen vor, z. B. das Amygdalin, das Arbutin, das Phillyrin, das Salicin, das Aesculin, das Populin etc. Alle diese Körper können, mit Wasser abgebenden Agentien in Berührung, die Elemente des Wassers absorbiren und sich in Zucker und eine Menge anderer Produkte spalten, unter welchen man Säuren, Aldehyde, Ammoniake, Phenole etc. findet.

Wir wollen uns bei diesen Substanzen nicht aufhalten und unsere Aufmerksamkeit nur auf eine bei der Verseifung des Populins stattfindende Thatsache richten.

Das Populin hat die Formel $C_{20}H_{22}O_8$; es ist ein Benzoë-Saligen-Glucosid, dessen rationelle Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ C_7H_7O' \\ C_7H_5O' \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_6$ geschrieben werden kann. — C_6H_6 ist das sechsatomige Radikal der Glycose C_7H_7O der einatomige Rest, der entsteht, wenn man dem Saligenin $C_7H_8O_2$ die Gruppe HO entzieht. C_7H_5O ist das einatomige Radikal der Benzoë-Säure.

Durch Aufnahme der Elemente des Wassers muss sich hiernach das Populin in Glycose, Saligenin und Benzoësäure verwandeln lassen.

$$\underset{\text{Populin.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ C_7H_7O' \\ C_7H_5O' \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_6} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} = \underset{\text{Glycose.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6} + \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Lässt man die Agentien nur mit Mässigung einwirken, so tritt diese Spaltung nicht auf einmal vollständig ein, man erhält zunächst Benzoësäure und Salicin.

$$\underset{\text{Populin.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ C_7H_7O' \\ C_7H_5O' \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_6} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Salicin.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ C_7H_7O' \\ H_5 \end{matrix}\right\} O_6} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Erst durch weitere Einwirkung geht das Salicin selbst in Saligenin und Glycose über; hieraus wird ersichtlich, dass es durch Verseifen der Glycoside möglich ist, wenn man die Reaktion gut ausführt und hinlänglich mässigt, die verschiedenen in der Zusammensetzung dieser Körper zusammengetretenen Produkte, eines nach dem anderen, zu gewinnen.

Betrachtungen der gesättigten sechsatomigen Alkohole.

Mannit $C_6H_{14}O_6$. Der Mannit wurde von Proust entdeckt und von Liebig in seiner Zusammensetzung erkannt. Er findet sich in einer grossen Zahl von vegetabilischen Substanzen und in den zuckerhaltigen Säften, welche die Schleim- oder Milchsäure-Gährung erlitten haben. Gewöhnlich stellt man ihn aus der Manna dar, indem man letztere mit gewöhnlichen kochenden Alkohol erschöpft, in der Hitze filtrirt und krystallisiren lässt. Es ist vortheilhaft den Mannit durch wiederholte Krystallisationen zu reinigen.

Ganz neuerdings hat Linnemann auch aus Invertzucker Mannit dargestellt. Er modificirte zu diesem Zweck eine gewisse Menge Rohrzucker mit Schwefelsäure, sättigte die Flüssigkeit dann mit einem geringen Ueberschuss von Alkali und setzte ihr Natrium-Amalgam zu. Bei der statthabenden Reaktion muss man, um die freiwerdende Wärme zu neutralisiren, stark abkühlen. Scheint die Reaktion vollendet, sättigt man mit Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und zieht den Mannit aus dem Rückstand mit Alkohol aus, gerade wie man dies aus der Manna thun würde.

Der Mannit ist eine feste Substanz, die zwischen 160 und 165° schmilzt und, einmal geschmolzen, bis auf eine Abkühlung von 140° flüssig bleiben kann. Der Mannit ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht. Er löst sich bei 18° in 6½ Gewichtstheilen Wasser. In der Kälte bedarf er 80 Theile Alkohol von 0.89 zu seiner Lösung, in der Hitze ist er in demselben viel leichter löslich. Absoluter Alkohol löst davon nur 0.14. In Aether ist der Mannit ganz unlöslich.

Der Mannit setzt sich aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen vierseitigen Prismen, die farblos und seidenartig sind, ab.

Eine wässerige Lösung von Mannit verhindert die Fällung des Kupfersulfats durch Kaliumhydrat. Aus der alkalischen Lösung

setzt sich ebenfalls beim Kochen kein Kupfersuboxyd ab. Auch die Fehling'sche Lösung ist auf den Mannit ohne Einwirkung.

Bringt man den Mannit ungefähr auf die Temperatur von 200⁰, so tritt eine Siederscheinung ein. Der grössere Theil desselben bleibt unverändert und kaum gefärbt. Ein anderer Theil aber verliert Wasser und geht nach der Gleichung

$$\underset{\text{Mannit.}}{C_6H_{14}O_6} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Mannitan.}}{C_6H_{12}O_5}$$

in Mannitan über.

Ueber 300⁰ erhitzt, zerfällt der Mannit, indem er unter Zurücklassung einer porösen Kohle zersetzt wird. Glüht man ihn nicht allein, sondern mit seinem achtfachen Gewicht Kalk vermengt, so entsteht Metaceton. Glüht man ihn mit Kaliumhydrat, so bildet sich Kaliumformiat, -acetat und -proponiat.

Der Mannit wird weder in der Kälte, noch in der Wärme von Schwefelsäure geschwärzt. Sättigt man das aus der Reaktion hervorgehende Produkt mit Bariumcarbonat, so erhält man ein Salz der Sulfomannitsäure in Lösung. Die Formel dieser Säure ist:

$$\begin{matrix} C_6H_8^{VI} \\ \\ SO_2'' \\ SO_2'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ O \\ O \\ O \\ O \end{matrix} \right.$$

Bei 100⁰ absorbirt der Mannit keine gasförmige Chlorwasserstoffsäure; doch verbindet er sich mit derselben unter Wasserabspaltung zu einer neutralen Verbindung, wenn man sie in concentrirter und wässeriger Lösung anwendet. In Berührung mit Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Benzoësäure entstehen bei einer Temperatur von 250⁰ neutrale Verbindungen, welche mit den zusammengesetzten Aethern und den fetten Körpern analog sind.

Berthelot nennt diese Verbindungen Mannitanide; zu ihrer Isolirung dampft man den Ueberschuss der Säure mit einem Alkali ab und behandelt sie mit Aether, der die gebildete Verbindung auflöst. Die Weinsäure bildet mit dem Mannit eine Säure, welche man als Mannitweinsäure bezeichnet. Sie hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_8^{VI} \\ \\ C_4H_2O_2^{IV} \\ \\ C_4H_2O_2^{IV} \\ \\ C_4H_2O_2^{IV} \\ \\ C_4H_2O_2^{IV} \\ \\ C_4H_2O_2^{IV} \\ \\ C_4H_2O_2^{IV} \end{array}\right\} \begin{array}{l} (OH)_5 \\ O \\ (OH)_2 \\ O \\ (OH)_2 \\ O \\ (OH)_2 \\ O \\ (OH)_2 \\ O \\ (OH)_2 \\ O \\ (OH)_3 \end{array}$$

Mit Salpetersäure entsteht sechsfach nitrirter **Mannit**, Nitro-Mannit:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_8^{VI} \\ (NO_2)_6 \end{array}\right\} O_6.$$

Die Oxalsäure wird durch die blosse Gegenwart des Mannits gerade wie bei Glycerin in Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid zersetzt.

Erhitzt man ein Gemenge von Mannit mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumhydrat und Bromäthyl im Wasserbade, während etwa 40 Stunden, zieht mit Aether aus und dampft die Flüssigkeit ein, so erhält man den Aethylmannit. $C_{10}H_{20}O_5$, welchen man auch $\left.\begin{array}{l} C_6H_8^{VI} \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} O_5$ schreiben kann, wodurch er als Derivat des Mannitans $\left.\begin{array}{l} C_6H_8^{VI} \\ H_4 \end{array}\right\} O_5$ aufgefasst wird.

Die Basen verbinden sich mit Mannit leicht; derartige Verbindungen stellt man dar, indem man die Base in einer Mannitlösung löst, und nachher mit Alkohol fällt. So sind z. B. zwei Calcium-Verbindungen von der Formel:

$$CaO, C_6H_{14}O_6 + 2aq. \text{ und } CaO, (C_6H_{14}O_6)_2$$

bekannt. Der Baryt liefert nur eine einzige Verbindung, welche die Zusammensetzung $(BaO)_2, C_6H_{14}O_6$ hat. Auch mit dem Strontian ist bis jetzt nur eine einzige Verbindung von der Formel $SrO, C_6H_{14}O_6$ dargestellt worden. Ammoniakalisches Bleiacetat fällt den Mannit. Die Zusammensetzung des Niederschlages wird durch die Formel $C_6H_{10}Pb_2O_6$ ausgedrückt. Lässt man Oxydationsmittel auf den Mannit einwirken, so erhält man, je nach der Stärke der angewandten Mittel, verschiedene Produkte. Sind die Oxydationsmittel sehr stark, so

entsteht Oxalsäure, sind sie schwächer, wendet man z. B. ziemlich verdünnte Salpetersäure an, so entsteht eine Säure, welche mit der Zuckersäure identisch zu sein scheint. Lässt man auf eine concentrirte Mannitlösung Platinschwarz einwirken, so bildet sich eine als Mannitsäure bekannte Säure neben einem inaktiven Zucker, welcher der Gruppe der Glycosen angehört und als Mannitose bezeichnet wird.

Die Mannitsäure entsteht aus dem Mannit, nach einer Reaktion, welche der analog ist, nach welcher aus Alkohol, Glycol und Glycerin, Essigsäure, Glycolsäure und Glycerinsäure entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol. Sauerstoff. Wasser. Essigsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Glycol. Sauerstoff. Wasser. Glycolsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_3H_3O'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Glycerin. Sauerstoff. Wasser. Glycerinsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_8^{VI}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 + O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_6O^{VI}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$$

Mannit. Sauerstoff. Wasser. Mannitsäure.

Destillirt man den Mannit mit einer sehr concentrirten Jodwasserstoffsäure in einem Strom von Kohlensäureanhydrid, so geht er nach der Gleichung:

$$C_6H_{14}O_6 + 11\left(\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\J\end{matrix}\right\} + 5\left(\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\right)$$

Mannit. Jodwasserstoff. Wasser. Hexyljodid. Jod.

in Hexyljodid über.

Diese Reaktion, welche genau mit der übereinstimmt, nach welcher sich das Glycerin in Jodpropyl verwandelt, bestätigt die Formel des Mannits definitiv und zwingt uns, die ihm früher zugetheilte Formel $C_3H_7O_3$ zu verwerfen.

Mit Bierhefe in Berührung gährt der Mannit nicht. Es findet dagegen eine Gährung statt, wenn man ihn mit Kreide und weissem Käse, Pankreasgewebe oder Eiweiss vermischt, längere Zeit auf 40° erhält. Es wird dann Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid frei, indem zugleich Alkohol, Milchsäure und Buttersäure entstehen. Diese beiden Säuren scheinen aus einer gleichzeitigen Gährung zu resultiren, welche aber von der, welche den Alkohol liefert, verschieden ist. Nach Berthelot entwickeln sich bei letzterer keine Hefenkügelchen.

Mannitan $C_6H_{12}O_5$. Das Mannitan, das erste Anhydrid des Mannits, lässt sich, nach Berthelot, nach drei verschiedenen Methoden darstellen:

1) durch Verseifung der Mannitäther;

2) durch Einwirkung einer Temperatur von 200° auf den Mannit;

3) durch Einwirkung einer Temperatur von 100° auf ein Gemenge von Mannit und Chlorwasserstoffsäure.

Zur Verseifung der Mannitäther kann man sie mit Wasser auf 240° oder mit einer alkalischen Lösung auf 100° erhitzen oder kann auch die zu verseifende Verbindung in einem Gemenge von Alkohol mit Chlorwasserstoffsäure lösen. In letzterem Falle bemächtigt sich der Alkohol der Säure des Mannitäthers, indem das Mannitan in Freiheit gesetzt wird.

Welcher Prozess auch zur Verseifung in Anwendung gebracht worden ist, immer muss man das Mannitan durch mehrere auf einander folgende Lösungen in absolutem Alkohol reinigen.

Das Mannitan ist eine syrupartige Flüssigkeit, welche bei 140° Dämpfe ausstösst. Sie zieht die Feuchtigkeit der Luft an, indem Krystalle von Mannit zurückgebildet werden. Diese Rückbildung geht bedeutend schneller vor sich, wenn man das Mannitan in zugeschmolzenen Röhren mit Barytwasser erhitzt. Beim Erhitzen des Mannitans mit Säuren in zugeschmolzenen Röhren erhält man dieselben neutralen Produkte, wie wenn man Mannit den gleichen Bedingungen unterwirft.

Unter Begründung auf diese beiden Thatsachen, nämlich, dass die Mannitanide beim Verseifen Mannitan bilden und dass sie aus dem Mannitan beim Erhitzen in Röhren mit Säuren zurückgebildet werden, schliesst Berthelot, dass nicht der Mannit, sondern das Mannitan ein Alkohol sei und fasst ersteres als ein Hydrat des letzteren auf. Er stützt sich dann auch auf die Zahl von Mannitaniden, welche eine einzige einbasige Säure mit dem Mannitan bilden kann und betrachtet denselben als sechsatomigen Alkohol. Ueber diese Frage haben wir uns schon pag. 148 näher verbreitet.

Mannid $C_6H_{10}N_4$. Das Mannid, das zweite Anhydrid des Mannits, wurde von Berthelot bei der Darstellung des buttersauren Mannits als sekundäres Produkt erhalten. Es ist eine syrupartige Substanz, von anfangs süssem, dann bitterem Geschmack.

Das Mannid liefert unter denselben Bedingungen wie das Mannitan Mannit.

Mit Benzoësäure erhitzt, entsteht daraus eine neutrale, in Aether

ösliche Verbindung, die Benzoësäure-Mannit zu sein scheint. Eine weitere bis zum Mannid gehende Entwässerung des Mannits ist nicht gelungen.

Dulcit $C_6H_{14}O_6$ (Dulcose, Dulcin). Im Jahre 1848 wurde von Madagascar eine aus kleinen nierenförmig gruppirten Krystallen bestehende Verbindung eingeführt, deren botanischer Ursprung unbekannt ist. Aus dieser Substanz gelang es Laurent durch ein höchst einfaches Verfahren den Dulcit darzustellen. Er erschöpfte dieselbe einfach mit kochendem Wasser, filtrirte und liess das Filtrat erkalten.

Seitdem hat Eichler ein Verfahren angegeben, um aus der unter dem botanischen Namen Melampyrum nemorosum bekannten Pflanze eine Substanz, von ihm Melampyrin genannt, darzustellen, welche später von Gilmer als mit dem von Laurent entdeckten Dulcit identisch dargethan wurde.

Um den Dulcit aus dem Melampyrum nemorosum zu erhalten, macht man eine Abkochung der Pflanze, setzt zu dieser Kalk bis zur alkalischen Reaktion hinzu und dampft ein. Ist die Concentration ziemlich weit vorgeschritten, so sättigt man den Kalk mit einem geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, verdampft noch etwas und erhält den Dulcit nach dem Erkalten in sehr weissen Krystallen.

Der Dulcit hat, ähnlich wie der Mannit, einen süssen Geschmack, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182°; bei 275° zerfällt er unter Abscheidung von Kohle.

Der Dulcit krystallisirt in schiefen rombischen Prismen, wird von kochenden Alkalien nicht verändert, gegen Säuren verhält er sich wie der Mannit. Er lenkt die Parisationsebene nicht ab. Mit Salpetetersäure behandelt, geht er in Oxalsäure und Schleimsäure über.

Nach Carlet entsteht ausserdem noch eine gewisse Menge Paraweinsäure. Letztere Thatsache scheint anzudeuten, dass seine Inactivität auf polarisirtes Licht durch Compensation erklärbar ist. Mit Kalk und Baryt giebt der Dulcit Verbindungen, welche den von dem Mannit unter denselben Bedingungen gelieferten analog sind. Er wird gleichfalls durch ammoniakalisches Bleiacetat gefällt.

Mit Bierhefe gährt der Dulcit nicht. Aus seiner Mischung mit Kreide, weissem Käse und Wasser entsteht bei einer Temperatur von 40° Wasserstoff, Kohlensäureanhydrid, Alkohol, Buttersäure und Milchsäure.

In der Hitze geht der Dulcit unter Verlust eines Wassermoleküls in Dulcitan über, welches man durch seine Auflösung in Alkohol

kann. Ausserdem lässt sich das Dulcitan a
en den Methoden erhalten, nach welchen die
s aus dem Mannit gelingt. Die Formel des

der offenen Luft verwandelt sich das syrupart
von Dulcit.
der Hitze verbindet es sich mit Säuren und
Dulcit, neutrale Verbindungen, die Dulcitanide
der Dulcit unterscheidet sich von dem Ma
ystallform, seinen Schmelzpunkt, welcher bei
liegt und durch die Eigenthümlichkeit, bei
Säure zu geben.
Isomerie des Mannits und Dulcits erstreckt
vate dieser beiden Körper.

Betrachtuug der Glycosen (Zuckerart

ose (Dextrose, Traubenzucker, Krümelzucker, Stärkezu
+ aq. Die Glycose ist von sehr grosser Verbrei
n im Harn der Diabetiker; mit Levulose ge
und dem modificirten Rohrzucker. Sie lässt
n organischen Verbindungen, wie z. B. aus de
abspalten und entsteht auch bei der Einwirk
oder der Diastase auf Stärke. Auch die Cellu
äuren in Glycose überführen.
handelt man Gelatine mit verdünnter kochender
ondrin mit concentrirter kochender Salzsäure, so
zur Glycosegruppe gehöriger Zucker, dessen
entlichen Glycose man aber bis jetzt noch nich
de war. —
n kann die Glucose entweder aus dem Honig,
rten Rohrzucker, oder aus dem Urin von Dia
lich, und das ist gewöhnlich der Fall, aus d

berlässt man Honig oder modificirten Rohrzuck
öst, so setzt sich die Glycose darin in Krystal
lung mit kaltem Alkohol löst sich die Levulose
le der Glycose fast rein zurückbleiben.
Darstellung der Glycose aus dem Harn der
man diesen bis zur Krystallisation des Zucker

Krystalle mit kaltem Alkohol, löst sie in Wasser und krystallisirt von neuem.

In den wohl am häufigsten vorkommenden Fällen, wo man die Glycose nicht herausfinden oder analysiren, sondern in grösserem Maassstabe darstellen will, bedient man sich zu diesem Zwecke der Einwirkung, welche Säuren oder Diastase auf Stärke haben.

Will man Diastase anwenden, so erhitzt man ein Gemenge von Stärkewasser und gekeimter Gerste auf 70⁰ so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr von Jod gebläut wird, filtrirt und dampft zur Syrupconsistenz ein. Die Glycose fängt dann bald an zu krystallisiren.

Will man zu ihrer Darstellung Säuren anwenden, so bereitet man sich ein Gemenge von Stärke und verdünnter Schwefelsäure, welches man so lange durch einen Dampfstrom erhitzt, bis die Flüssigkeit durch Jod nicht mehr gebläut und durch Alkohol nicht mehr gefällt wird. Ist der Moment eingetreten, so sättigt man die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat, filtrirt, verdampft zur Syrupconsistenz und lässt krystallisiren.

Anstatt der Stärke lässt sich auch Cellulose anwenden; man löst zu diesem Zwecke letztere in concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, sättigt die Säure theilweise und erhitzt die Masse während etwa 12 Stunden auf 100⁰.

Die Umwandlung der Stärke in Glycose verdient einen Augenblick unsere Aufmerksamkeit. Lange Zeit hindurch hat man diese Thatsache als eine einfache Hydrirung aufgefasst, indem man sich dachte, die Stärke $C_6H_{10}O_5$ verwandele sich durch eine in das Gebiet der Isomerie gehörende Modificirung in Dextrin, welches letztere dann durch Aufnahme eines Wassermoleküls H_2O in Glycose überginge.

Eine vor nicht allzulanger Zeit veröffentlichte Arbeit von Musculus lässt aber diese Thatsachen in einem anderen Lichte erscheinen, indem nach diesem Forscher die Diastase ein Zerfallen der Stärke in Glycose und Dextrin veranlasst, wordurch diese Erscheinung der Verseifung der Aether oder Fettkörper mit Wasser vergleichbar wird. Ist die Stärke vollständig zerfallen, so kann dann auch weiter das Dextrin in Zucker übergehen.

Durch Diastase ist die Umwandelung der Stärke in Zucker immer unvollständig; bei den Säuren sind die Erscheinungen dieselben, nur ist der Uebergang des Anfangs gebildeten Dextrins in Zucker ein beträchtlich leichterer.

Die Glycose ist in Wasser sehr löslich, wenn auch weniger als der Rohrzucker. Ein Theil Glycose bedarf zu seiner Lösung ein und ein Drittel kaltes Wasser; auch in gewöhnlichem, kochendem Alkohol ist sie löslich; weniger in kaltem Alkohol.

Verdampft man eine wässerige Glycoselösung, so wird sie vor der Krystallisation syrupartig; in diesen Syrup setzen sich die Krystalle erst nach einiger Zeit ab.

Die Krystalle der Glycose bilden kleine, wenig scharf ausgesprochene, blumenkohlartige Häufchen. Sie enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei 70—80^0. verlieren, nachdem sie vorher geschmolzen sind.

Die Glycose dreht die Polarisationsebene nach rechts; ihr Molekulares Drehungsvermögen ist gleich + 56^0.

Trockene Glycose hält ohne Veränderung eine Temperatur von 120 oder 130^0 aus; bei 140^0 verliert sie Wasser und wandelt sich in Caramel um. Erhitzt man noch stärker, so liefert sie dieselben Zersetzungsprodukte wie der Rohrzucker.

Kocht man die Glycose längere Zeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so bilden sich humusartige Produkte. Geht diese Zersetzung bei Gegenwart von Luft vor sich, so tritt noch ausserdem Ameisensäure auf.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Glycose in der Kälte ohne Kohleabscheidung in eine gepaarte Säure.

Alkalien und alkalische Erden verbinden sich ohne Schwierigkeit mit dieser Zuckerart, die Verbindungen sind aber höchst unbeständig und zerfallen schon bei der Temperatur des siedenden Wassers. Man stellt sie dar, indem man die Base, deren Verbindung man zu haben wünscht, in der Zuckerlösung auflöst und dann mit Alkohol fällt. Auf diese Weise ist die Bariumverbindung $(C_6H_{12}O_6)_2(BaO)_3$ + 2 aq und die Calciumverbindung $(C_6H_{12}O_6)_2(CaO)_3$ + 2 aq dargestellt worden.

Bleioxyd verbindet sich mit der Glycose zu einer Verbindung, welche die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_6{}^{VI} \\ C_6H_6{}^{VI} \\ Pb_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_{12}$$

besitzt.

Eine Glycoselösung reducirt Kupferkaliumtartrat in der Wärme, ein Gemenge von Kaliumhydrat und Kupfersulfat in der Kälte.

Mit Natriumchlorid verbindet sich die Glycose zu einem Körper, welcher die Zusammensetzung $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + aq$ besitzt.

Kocht man Glycose mit Bleisuperoxyd, so bemerkt man, dass Kohlensäureanhydrid entweicht, indem gleichzeitig Bleiformiat mit Bleicarbonat entstehen.

Chlor und Perchloride zerstören die Glycose unter Abscheidung von Kohle.

Buttersäure, Essigsäure, Stearinsäure, Benzoësäure etc. geben, wenn man sie während fünfzig bis sechszig Stunden mit Glycose auf 100⁰ erhitzt unter Abspaltung von Wasser neutrale Körper, welche den Fettkörpern und Mannitaniden analog sind. Es sind dies die von Berthelot sogenannten Glycoside.

Levulose $C_6H_{12}O_6$. Die Levulose kommt, mit Glycose vermischt, im modificirten Rohrzucker vor, ebenso in dem Honig und in dem Zucker der sauren Früchte. Zu ihrer Darstellung verdanken wir Dubrunfaut ein sehr einfaches Verfahren. Man löst nämlich 10 Gramm modificirten Rohrzucker in 100 Gr. Wasser und fügt der Lösung 6 Gr. gelöschten Kalk hinzu. Nach einiger Zeit verwandelt sich die ganze Masse in einen dicken Brei, welchen man in einer guten Presse ausgepresst; der feste Theil ist das Kalksalz der Levulose, da die Gesammtmenge der Glycose in Lösung bleibt. Dann vertheilt man das Kalksalz in Wasser und zersetzt es durch einen Strom Kohlensäureanhydrid. Filtrirt man hierauf und dampft die Lösung ein, so erhält man reine Levulose.

Im Zustande grösserer Reinheit erhält man die Levulose, indem man das mit der Stärke isomere Inulin durch verdünnten Säuren in Zucker verwandelt. Das Inulin findet sich in den Wurzelknollen der Georginen, der Alantwurzel, den Erdäpfeln, der Cichorienwurzel etc.

Die Levulose stellt einen zerfliessenden und unkrystallisirbaren Syrup dar, welcher in Wasser und gewöhnlichem Alkohol am leichtesten, schwerer in absolutem Alkohol löslich ist. Ihr Geschmack übertrifft an Süsse den der Glycose.

Sie lenkt die Polarisationsebene bei 15⁰ um — 106 nach links ab; die Grösse der Ablenkung ist sehr von der Temperatur abhängig, bei 90⁰ beispielsweise ist sie um die Hälfte geringer und beträgt nur — 53⁰.

Das Drehungsvermögen der Glycose ist von der Temperatur ganz unabhängig. Man muss daher die Veränderungen in dem Drehvermögen der Levulose im modificirten Rohrzucker, welcher ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Glycose und Levulose ist, wie-

der finden. Und in der That wird das Drehvermögen des modificirten Rohrzuckers, welcher bei 15⁰ — 25 ist, bei 52⁰ um die Hälfte geringer, verschwindet bei 90⁰ und verwandelt bei höherer Temperatur sein Vorzeichen.

Ueber 100⁰ beginnt die Levulose sich zu verändern und giebt dieselben Zersetzungsprodukte wie die Glycose; mit Kalk bildet sie eine unlösliche Verbindung von der Formel $(C_6H_{12}O_6)_2(CaO)_3$.

Die Levulose wird durch Wasser oder Säuren leichter als die Glycose verändert, wiedersteht dagegen den Fermenten und Alkalien weit mehr. Man bedient sich ihrer grösseren Widerstandskraft gegen Fermente zu ihrer Darstellung. Beobachtet man während eines Gährungsprozesses von Zeit zu Zeit die Grösse des Drehungsvermögens eine Flüssigkeit, so stellt sich in einem gewissen Momente ein Maximum in der Ablenkung nach links ein, worauf letztere an Grösse wieder abnimmt. Lässt man in diesem Momente die Gährung aufhören, so kann man nachweisen, dass die Gesammtmenge der Glycose zersetzt ist und die Flüssigkeit nur noch Levulose enthält.

Maltose $C_6H_{12}O_6$. Hat man die Glycose aus Stärke und Diastase hergestellt, so lenkt das Produkt die Polarisationsebene in demselben Sinne ab, die Grösse der Drehung übertrifft aber die der gewöhnlichen Glycose um das Dreifache. Durch andauernde Einwirkung verdünnter Säuren geht die Maltose aber in Glycose über. Uebrigens sind die Unterschiede, welche zwischen der Maltose und Glycose bestehen nicht so scharf ausgeprägt, um beide als zwei verschiedene Arten ansehen zu können. Die Maltose ist nicht ein Isomer, sondern eher ein allotropischer Zustand der Glycose.

Galactose $C_6H_{12}O_6$. Kocht man Lactose längere Zeit hindurch mit verdünnten Mineralsäuren, so verwandelt sich dieselbe in einen neuen, sehr gährungsfähigen Zucker, die sogenannte Galactose $C_6H_{12}O_6$.

Die Reactionen der Galactose mit Alkalien und Kupferkaliumtartrat sind dieselben, wie die der Glycose.

Die Galactose krystallisirt leichter als letztere; sie ist rechtsdrehend und hat ein Drehungsvermögen von + 83⁰.3; sie ist löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Eine ihrer charakteristischsten Eigenschaften ist die, dass sie bei der Oxydation mit Salpetersäure in Schleimsäure übergeht.

Mannitose $C_6H_{12}O_6$. Wie bereits erwähnt, erhält man bei der Oxydation des Mannits mit Platinschwarz ein Gemenge von Mannitsäure und einem direkt gährungsfähigen Zucker. Zur Trennung des

letzteren von der Mannitsäure sättigt man mit Kalk und fällt mit Alkohol, filtrirt, verdampft das Filtrat und fällt die zur Syrupconsistenz gebrachte Flüssigkeit nochmals, filtrirt abermals und dampft zur Trockne ein.

Die Mannitose ist ein unkrystallisirbarer Syrup. Gegen das polarisirte Licht verhält sie sich vollständig indifferent, im übrigen besitzt sie alle Reaktionen der anderen Glycosen.

Polyglycosinalkohole.

Es ist den Chemikern bis jetzt noch nicht gelungen, die Polyglycosinalkohole synthetisch aus der Glycose darzustellen, da letztere gegen Reagentien eine allzu geringe Widerstandskraft äussert. Dagegen bietet uns die vegetabilische Natur eine Reihe isomerer Substanzen, welche alle die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ besitzen und zweifellos den Diglycosinalkohol darstellen. Solche Körper sind: Der Rohrzucker (Saccharose, der gewöhnliche Zucker), die Melitose, ein Produkt aus der australischen Manna, die Trehalose, welche man aus einer in der Türkei vorkommenden Mannaart, der sogenannten Trehala bereitet, die Mycose, die aus dem Mutterkorn stammt, die Melezitose, welche sich in einer Ausschwitzung der Pinus larix (Manna von Briançon) findet, die Lactose oder der Milchzucker, die Parasaccharose, welche man durch Umwandlung des Rohrzuckers durch ein besonderes Ferment erhält.

Bei dem Studium aller dieser Verbindungen springt eine Thatsache besonders in's Auge, welche über ihre Constitution keinen Zweifel lässt: sie gehen alle durch Aufnahme von Wasser in zwei Moleküle ein und derselben Glycose oder zweier isomerer Glycosen über.

Es leuchtet ein, dass, wenn hierbei immer ein und dieselbe Glycose entstehen würde, man sich von dieser Thatsache nur schwierig Rechenschaft geben könnte. Mehrere spalten sich aber meistens in zwei isomere Glycosen, die man von einander trennen kann. Die Analogie in den Eigenschaften aller dieser Körper lässt aber annehmen, dass sie insgesammt dieselben Umwandlungen erleiden, mit dem einzigen Unterschiede, dass sie anstatt in zwei verschiedene Glycosen überzugehen, sich in zwei Moleküle ein und derselben Glycose verwandeln.

Die Saccharose und die Melitose verwandeln sich in zwei verschiedene Glycosen. Erstere geht in Glycose und Levulose über, die Melitose bildet Eucalyn und Glycose. Die Fermente, welche leicht auf die Glycose einwirken, sind auf das Eucalyn ohne Einwirkung und geben daher die Mittel zur Trennung beider Substanzen an die Hand. Die Levulose wird von der Glycose getrennt, indem man die geringe Löslichkeit ihrer Kalkverbindung benutzt. Die Kalkverbindung der Glycose ist sehr löslich.

Wir geben im Folgenden die rationelle Formel, welche über die Spaltung des Rohrzuckers und seiner Isomere Aufschluss giebt:

$$\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ C_6H_6^{VI} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} (OH)_5 \\ O'' \\ (OH)_5 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\}O_6$$

Rohrzucker. Wasser. Glycose. Levulose.

Man sieht, dass diese Zucker Diglycosinalkohole darstellen, welche entstanden sind, indem sich entweder zwei Moleküle ein und derselben Glycose oder zwei Moleküle zweier verschiedener Glycosen unter Abspaltung von Wasser zu einem Molekül condensirt haben.

Ferner wird wahrscheinlich, dass der Rohrzucker und seine Isomeren zehnatomige Alkohole sind. Der experimentelle Beweis dieser Annahme bietet aber immerhin, in Folge der grossen Instabilität der in Frage stehenden Verbindungen, grosse Schwierigkeiten.

Die Frage lässt sich indessen doch wohl lösen, da es Schützenberger gelungen ist, die Essigsäureverbindungen des Rohrzuckers, der Stärke und der Cellulose darzustellen, indem er diese Verbindungen wenige Minuten mit Essigsäureanhydrid bei einer Temperatur erhitzte, welche die Siedetemperatur des letzteren nicht überschritt.

Betrachtung der hauptsächlichsten Polyglycosinalkohole.

Rohrzucker oder **Saccharose** $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich im Saft des Zuckerrohrs, Sorgho's, Mais, der Runkelrübe, Mohrrübe und des Zuckerarhorns. Bis in die letzten Jahre war man der Meinung, dass die sauren Früchte keine Spur von Zucker enthielten. Diese Ansicht ist von Buignet 1861 widerlegt worden, welcher nachwies, dass die Mehrzahl der sauren Früchte eine bedeutende Menge ihrer Zuckersubstanz als Rohrzucker enthalten, dass ferner der nicht als Saccharose vorhandene Theil sich im Zustande des Invertzuckers vorfindet, woraus hervorgeht, dass, da nur der Rohrzucker Invertzucker

bilden kann, aller Zuckerstoff immer zuerst Saccharose war. — Dann wies Buignet noch weiter nach, dass die Substanz, welche den Zucker zu Inverzucker umwandelt, keine Säure, sondern eine organische Verbindung ist, welche die Rolle eines Fermentes spielt, und schliesslich: dass sich der Zucker aller Wahrscheinlichkeit nach auf Kosten der Stärke und einer zur Gruppe der Gerbstoffe gehörigen, in den Früchten vorhandenen Verbindung bildet.

Der Rohrzucker wird aus dem Zuckerrohr oder der Runkelrübe dargestellt. Wir beschränken uns hier nur auf eine allgemeine Beschreibung des in der Industrie zur Zuckerfabrikation eingeschlagenen Verfahrens, ohne auf die Einzelheiten näher einzugehen.

Um den Zucker aus dem Rohre auszuziehen, wird dasselbe zerquetscht und der Saft aufgefangen, mit wenig Kalk (etwa 0.01—0.03%) zur Entfernung albuminartiger Substanzen auf 60° erhitzt, abgeschäumt, verdampft und krystallisirt.

Der so dargestellte Zucker heisst Rohzucker oder Moscovade; derselbe muss behufs weiterer Reinigung noch dem Prozess der Raffinade unterworfen werden. Diese besteht in einer nochmaligen Lösung des Zuckers in Wasser, Entfärbung der Lösung mit pulverförmiger Thierkohle und Ochsenblut, filtriren und nochmaliger Krystallisation.

Diese Krystallisation geht in conischen Formen vor sich, die an der Spitze eine mit einem Stöpsel verschliessbare Oeffnung besitzen. Nach der vollständigen Krystallisation wird dieser Stöpsel entfernt, der Syrup abtropfen gelassen und die Krystalle von der breiten Fläche des Kegels aus mit einer gesättigten, reinen Zuckerlösung übergossen, wodurch die braune Mutterlauge verdrängt wird. Ist der Zucker vollkommen weiss geworden, so wird er in stark geheitzten Trockenstuben getrocknet.

Das zur Darstellung des Zuckers aus Runkelrüben eingeschlagene Verfahren ist mit dem im Vorhergehenden beschriebenen identisch, mit dem Unterschiede, dass man nach dem Auspressen und Klären der Flüssigkeit, anstatt sogleich zu verdampfen, zuerst über körnige Thierkohle filtrirt.

Will man den Zucker in grossen Krystallen als Kandiszucker darstellen, so lässt man die wässrige, auf 37° des Aräometers concentrirte Lösung krystallisiren.

Der Rohrzucker ist in allen Verhältnissen in kochendem Wasssr löslich, sehr löslich auch in kaltem. Seine Lösungen erscheinen alle vor der Krystallisation als Syrup. — Er ist in absolutem Alkohol

unlöslich; gewöhnlicher kochender Alkohol
davon auf.

ohrzucker krystallisirt in harten, wasserfreien, d
drischen Prismen mit hemiedrischen Flächen. Se
06. Er lenkt das polarisirte Licht nach recht
Drehkraft ist, unabhängig von der Temperatur
n den Rohrzucker, so schmilzt er ohne Ver
er dagegen längere Zeit auf diese Temperatu
er sich in ein Gemenge von Glycose (Dextro

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$$

Saccharose. Glycose. Levulosan.

vulosan lässt sich dann aus dem Gemenge d
die Glycose durch Gährung zerstört und die
ch erhält man das Levulosan auf diese Art n
Säuren behandelt, liefert das Levulosan Lev
tärkerem Erhitzen entweicht aus dem Rohrzu
ldet sich Caramel und andere Produkte,
kene Destillation Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sum
n, Essigsäure, flüssige Kohlenwasserstoffe etc. a
ende verdünnte Säuren verändern die Drehkra
nd wandeln ihn in ein Gemenge von Glycose
hes man als modificirten Rohrzucker o
ezeichnet.

en die verdünnten Säuren längere Zeit auf den
sich humusartige Produkte.

rganischen Fettsäuren, als Essigsäure, Buttersä
binden sich bei 120⁰ mit dem Zucker, indem W
welche den neutralen Fettkörpern analog sind
ngungen verbindet sich auch die Weinsäure mit
te Schwefelsäure erhitzt sich mit dem Rohr
heidung.

endes Essigsäureanhydrid verbindet sich mit
n Minuten zu einem noch nicht näher untersu

Rohrzucker verbindet sich auch mit Kalk, Bar
. Diese Verbindungen sind bei 100⁰ noch bes
man Kalk in Zuckerwasser, so entsteht eine
nel $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$ ist und welche sich durch gr
ichnet. In der Wärme coagulirt diese Lösung

ıt eine, 3 Calciumatome enthaltende Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.(CaO)3$, .che sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst.

Auch die Barytverbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$ ist bekannt, sie ist Wasser sehr wenig löslich. Fällt man Zuckerlösung mit ammoniaischem Bleiacetat, so erhält man einen Körper von der Formel $;H_{18}Pb_2O_{11}$.

Aus allen diesen Verbindungen bildet sich reiner Zucker zurück, nn man sie in Gegenwart von Wasser mit Kohlensäureanhydrid ıandelt.

Die Lösungen des Rohrzuckers reduciren Kaliumkupfertartrat ht. Der Rohrzucker äussert aber nichtsdestoweniger in Gegenrt von Alkalien eine reducirende Kraft, denn wenn man Silberyd mit Zuckerwasser und einer Alkalilösung kocht, entsteht metal:hes Silber.

Bei 100^0 wird der Zucker vom Chlor angegriffen, es bilden sich warze, wenig untersuchte Produkte; in gleicher Weise wirken Peroride auf den Zucker ein. Bringt man Rohrzucker bei gewöhnıer Temperatur mit Brom zusammen, so wird die Masse syrupig, indem gleichzeitig die Farbe des Broms verschwindet. Nach iger Zeit wird die Flüssigkeit schwarz und zersetzt sich (Vincent).

Durch Kochen des Rohrzuckers mit Calcium- oder Ammoniumorid verwandelt man ihn in Invertzucker.

Der Rohrzucker direkt ist nicht gährungsfähig; versetzt man ihn : Bierhefe, so verwandelt er sich zunächst in Invertzucker und ırt erst dann. Diese Gährung geht nur bei verdünnten Flüssigten gut vor sich.

Lässt man nicht Bierhefe, wohl aber Ammoniumphosphat an der ft auf den Rohrzucker einwirken, so bildet sich ein von der Biere ganz verschiedenes Ferment, welches gleichfalls den Uebergang : Zuckers in Alkohol und Kohlensäureanhydrid veranlasst; diese ıwandlung geht aber viel langsamer vor sich, ist oft kaum zu berken.

J o d i n hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn eine derartige hrung in Säuren vor sich geht, noch ausserdem der Rohzucker in e isomerische Modification übergeht, welche wir später unter dem men der P a r a s a c c h a r o s e näher besprechen wollen.

Der Rohrzucker ist ein ausgezeichnetes Conservationsmittel für male und vegetabilische Stoffe.

Durch Oxydation verwandelt sich der Rohrzucker in Oxalsäure, ckersäure und Weinsäure.

Invertzucker. Wie bereits bemerkt, geht der Rohrzucker in Berührung mit verdünnten Säuren in Invertzucker über. Der auf diese Weise entstehende Zucker ist mit demjenigen identisch, welcher im Honig und den sauren Früchten vorkommt. Er ist unkrystallinisch. Beim längeren Stehen scheiden sich darin Krystalle von Glycose aus.

Bei Gelegenheit der Levulose haben wir bereits erwähnt, wie man letztere aus dem Invertzucker abscheiden kann, auch die Veränderungen, welche er in Bezug auf sein Drehvermögen unter dem Einflusse der Wärme erleidet, sind bereits besprochen worden.

Zur Vervollständigung der Betrachtung seiner Eigenschaften, und um darzuthun, dass derselbe wirklich ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Glycose und Levulose ist, erwähnen wir noch, dass die Flüssigkeit, aus welcher sich die Glycosekrystalle abgeschieden haben, stark links drehend geworden ist, dass man aber die Krystalle durch gelinde Wärme nur von neuem in der Flüssigkeit aufzulösen braucht, um den Invertzucker mit allen seinen vorherigen Eigenschaften wieder zurück zu bilden.

Melitose $C_{12}H_{12}O_{11} + 3$ aq. Die Melitose ist von Berthelot aus der australischen Manna, dem Saft gewisser in Van-Diemensland vorkommender Eucalyptusarten dargestellt worden.

Sie wird erhalten, wenn man diese Manna mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt, krystallisiren lässt, die Krystalle zwischen Fliesspapier auspresst und das Produkt nochmals krystallisiren lässt.

Die Melitose hat 3 Moleküle Wasser; bei 100° verliert sie zwei davon, bei 130° das letzte, verwandelt sich aber schon bei dieser Temperatur. Bei stärkerem Erhitzen liefert sie dieselben Produkte, welche durch Einwirkung hoher Temperatur aus den anderen Zuckerarten entstehen.

Die Melitose ist in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen werden vor der Krystallisation nicht syrupartig und durch Alkohol nicht gefällt; die Krystalle überziehen sich an der Luft mit Feuchtigkeit.

Die Melitose ist rechtsdrehend; ihre specifische Drehkraft ist + 102; erhitzt man sie während einer Viertelstunde mit Schwefelsäure, so wird ihre Drehkraft modificirt, obwohl sie nicht, wie dies bei der Saccharose der Fall ist, ihr Vorzeichen ändert.

Eine wässrige Barytlösung verändert die Melitose bei 100° nicht, ebensowenig wird Kaliumkupfertartrat durch diese Zuckerart reducirt.

Ammoniakalisches Bleiacetat erzeugt in Melitoselösungen einen Niederschlag.

Rauchende Chlorwasserstoffsäure verwandelt dieselbe beim Kochen in schwarze, nicht näher untersuchte Produkte.

Durch Behandeln mit kochender, verdünnter Schwefelsäure erhält die Melitose die Eigenschaft Kaliumkupfertartrat zu reduciren.

Verdampft man die gesättigte Flüssigkeit, welche die also modificirte Melitose enthält, so erhält man einen zur Glycosegruppe gehörigen, unkrystallisirbaren, syrupartigen Zucker.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert die Melitose Schleimsäure und Oxalsäure. Hierdurch unterscheidet sie sich wesentlich vom Rohrzucker, ebenso wie durch ihr Verhalten gegen Bierhefe; unter dem Einflusse dieses Fermentes nämlich gährt sie zwar auch, liefert aber nur die Hälfte der Alkohol- und Kohlensäuremenge, welche ein äquivalentes Gewicht Rohrzucker unter denselben Umständen liefern würde. Nach Beendigung der Gährung bleibt in der Flüssigkeit ein nicht gährungsfähiger Zucker, das Eucalyn, zurück.

Lässt man nicht sowohl die Melitose, als das Produkt ihrer Modification durch Schwefelsäure gähren, so erhält man dasselbe Resultat; es geht nur die Hälfte in Alkohol, Kohlensäureanhydrid etc. über, indem die halbe Gewichtsmenge der angewandten Substanz als Eucalyn zurückbleibt. Nach diesen Thatsachen lässt sich annehmen, dass die durch Säuren modificirte Melitose ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Eucalyn und einem gährungsfähigen Zucker ist. Ist dem in der That so, so lässt sich das Drehvermögen des letzteren Zuckers berechnen, wenn man mit demjenigen des Eucalyns und dem der modificirten Melitose bekannt ist. Stellt man diese Berechnung an, so ergiebt sich für den neuen Zucker ein Drehvermögen, welches demjenigen der gewöhnlichen Glycose ziemlich gleich ist.

Aus dem Gesagten scheint hervorzugehen, dass die Melitose gerade wie der Rohrzucker ein complicirtes Molekül hat, indem sie die Elemente von zwei anderen einfacheren Zuckerarten zu enthalten scheint.

Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Diese Zuckerart wurde von Berthelot aus einer, Trehala genannten, aus der Türkei herstammenden Manna dargestellt.

Zur Darstellung dieses Zuckers erschöpft man die Trehala mit siedendem Alkohol, worauf nicht selten die Trehalose beim Erkalten herauskrystallisirt; ist dies nicht der Fall, so muss man die Substanz zur Darstellung von Krystallen einengen und mehrere Tage stehen

ie Krystalle werden zwischen Fliesspapier ge
n Alkohol nochmals gelöst, wobei man die F
entfärbt. Nach der Filtration erscheinen
im Erkalten.

rehalose muss dann, zur vollständigen Reinigu
ystallisirt werden.

rehalose bildet glänzende, rhombische Kryst
schen den Zähnen knacken und einen zuck
besitzen. Ihre Formel ist $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2$
sie ihr Krystallwasser und kommen dann in
zucker gleich.

zt man die Trehalose schnell auf 120°, so schn
Wärme dagegen nur langsam auf dieselbe
diese Zuckerart selbst auf 180° überhitzen,
tzt, da sie eine grössere Stabilität als die Sa
besitzt.

Trehalose löst sich leicht in Wasser auf; ihre
ehe sie krystallisirt; sie löst sich auch in k
bwohl weniger, sehr wenig in kaltem Alkoh
nz unlöslich.

Trehalose lenkt das polarisirte Licht nach re
e Drehkraft ist + 220°, demnach das dreifa
zuckers. Diese Verhältnisse sind nicht sehr vo
Zeit abhängig.

nende verdünnte Schwefelsäure wirkt auf die T
in. Setzt man das Kochen mehrere Stun
Drehkraft des Zuckers viermal geringer.

r dem direkten Einfluss der Bierhefe gährt
Schwierigkeit; ist sie aber vorher durch verd
worden, so tritt ihre Gährung mit Leichtigkei

100° wird die Trehalose weder durch Kalium
ryt verändert, und reducirt ebensowenig Kalium
aus wässriger Lösung durch ammoniakalisch

hende Chlorwasserstoffsäure schwärzt die Trehal
centrirte Schwefelsäure wirkt bei derselben T
Weise. Durch Salpetersäure wird sie zu Oxa
Schleimsäure oxydirt.

180° verbindet sie sich mit Essigsäure, Buttersä

säure, Benzoësäure etc. und es entstehen Körper, welche den Glycosiden, Mannitaniden und Fettkörpern analog sind.

Mycose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese Zuckerart wurde von Wiggers im Mutterkorn beobachtet und von Mitscherlich näher untersucht. Das pulverisirte Mutterkorn wird mit Wasser erschöpft, die Flüssigkeit mit Bleisubacetat gefällt, und der Ueberschuss an Blei mittelst Schwefelwasserstoff entfernt. Die von neuem filtrirte und zur Syrupconsistenz eingedampfte Flüssigkeit setzt Mycosekrystalle ab, welche mit kaltem Alkohol gewaschen und durch mehrmalige Umkrystallisation gereinigt werden.

Die Mycose kommt in ihren Eigenschaften mit der Trehalose überein; nur in zwei Punkten unterscheidet sie sich von letzterer.

Sie verliert ihr Krystallwasser nicht vollständig bei 100°.

Ihre spec. Drehkraft ist geringer als die der Trehalose.

Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sie wurde von Berthelot in der Manna von Briançon, einer zuckerartigen Ausschwitzung der Pinus larix entdeckt.

In ihrer Darstellung behandelt man die erwähnte Manna mit kochendem Alkohol, und dampft zur Syrupdicke ein. Nach einigen Wochen setzen sich aus diesem Syrup Krystalle ab, welche man abpresst, mit warmem Alkohol abwascht und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Es sind kleine, harte, glänzende Krystalle von zuckerähnlichem Geschmack, wenn sie auch von dem Rohrzucker an Süsse übertroffen werden. Sie enthalten Krystallwasser; wie viel ist nicht bekannt (wahrscheinlich H_2O) da sie stark verwittern. Bei 100° getrocknet haben sie die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Melezitose schmilzt bei ungefähr 140° und zerfällt bei einer 200° überschreitenden Temperatur in dieselben Zersetzungsprodukte, welche die andern Zuckerarten liefern.

Sie ist in Wasser sehr löslich, so dass sie sich erst, wenn man die Lösung bis zum Syrup eingedampft hat, wieder abscheidet. Sie löst sich auch etwas in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol und gar nicht in Aether.

Die Melezitose ist rechtsdrehend, ihre spec. Drehkraft ist gleich $+94°.1$. Durch verdünnte Säuren, besonders durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in ihrer Drehkraft verändert, indem sie diejenige der gewöhnlichen Glycose annimmt. Diese Umwandlung kann in einer Stunde vor sich gehen; sie geht also langsamer von Statten, als die des Rohrzuckers, schneller als die der Trehalose.

Es ist zu beachten, dass, während der Rohrzucker und die Melitose in zwei verschiedene Glycosen übergehen, die Trehalose und Melezitose nur ein und dieselbe Zuckerart hervorbringen.

Die Melezitose kann die weingeistige Gährung erleiden, doch geht diese nur langsam und mit Schwierigkeit vor sich. Die Gährung tritt dagegen ganz leicht ein, wenn man kochende verdünnte Säuren vor der Bierhefe auf den Zucker einwirken liess.

Alkalien sind bei 100⁰ auf die Melezitose ohne Einfluss; auch wird Kaliumkupfertartrat durch dieselbe nicht reducirt. Schwefelsäure verkohlt sie schon in der Kälte, Chlorwasserstoffsäure bräunt sie beträchtlich in der Siedhitze.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert die Melezitose Oxalsäure, niemals aber Schleimsäure.

Lactose, Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der Milchzucker ist bis jetzt nur aus der Milch der Säugethiere dargestellt worden. Man fällt das Kaseïn in der Milch mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, verdampft und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden zur weiteren Reinigung nochmals in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und nochmals krystallisiren gelassen.

Der Milchzucker schiesst in weissen, durchscheinenden, harten Krystallen des rhombischen Systems an, deren spec. Gew. 1.53 beträgt, er hat einen schwach sauren Geschmack; er löst sich in der Kälte unter Wärmeentwickelung in 6 Theilen Wasser auf, in der Wärme sind hierzu nur $2\frac{1}{2}$ Theile nöthig.

Kalter Alkohol und Aether lösen ihn nicht. Die bei 100^0 getrockneten Lactosekrystalle haben die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$; beim Erhitzen auf 150^0 verlieren sie ihr Krystallwasser und kommen alsdann in ihrer Formel mit der des Rohrzuckers überein. Uebrigens fangen sie schon bei dieser Temperatur an, sich etwas zu verändern; bei 170^0 zersetzen sie sich vollständig.

Der Milchzucker ist rechtsdrehend. Seine spec. Drehkraft, auf die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ bezogen, ist gleich $+ 59^0.3$. Frisch angefertigte Lösungen desselben besitzen eine noch um $^3/_8$ grössere spec. Drehkraft, welche aber schnell abnimmt bis sie bei ersterer Zahl constant wird.

Erwärmt man Milchzucker mit starken organischen Säuren oder verdünnten Mineralsäuren, so geht er in Galactose über und wird auch in seinem Drehvermögen modificirt.

Concentrirte Schwefelsäure oder rauchende Chlorwasserstoffsäure verkohlen die Lactose bei 100^0. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure

›rbindet sich mit der Lactose zu einer grauen Masse, wird aber aus eser durch Schwefelsäure wieder ausgetrieben.

Der Milchzucker liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure chleimsäure und Oxalsäure. Liebig hat ausserdem bei dieser eaction die Bildung von Zuckersäure und gewöhnlicher Weinsäure ırgethan.

Behandelt man die Lactose mit einem Gemenge von Schwefeliure und Salpetersäure, so entsteht ein Nitroprodukt. Dieses, un›slich in Wasser, löst sich in Alkohol; aus seiner alkoholischen Löıng schiesst es in Krystallen um. Bei einer 100° überschreitenden 'emperatur explodirt es.

Mit Basen, z. B. mit Kalium- oder Natriumhydrat verbindet sich er Milchzucker; es entstehen Körper, welche auf ein Aequivalent ;ucker drei Aequivalente Base enthalten. Solche Verbindungen tellt man dar, indem man das Alkali in einer Milchzuckerlösung öst und mit Alkohol fällt.

Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich der Milchzucker aus seiıen Verbindungen wieder darstellen; erhitzt man letztere aber auf .00°, so werden sie dunkel und zerfallen.

Löst man Kupfersulfat in einer Milchzuckerlösung und fügt Kaliumhydrat hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der sich wieder öst. Setzt man mehr Kaliumhydrat hinzu, so setzt sich Kupferprot›xyd ab. Diese Reaktion wird durch gelinde Wärme begünstigt.

Auch Kupferkaliumtartrat wird durch Milchzucker reducirt. Immerıin ist aber zu bemerken, dass bei Mengen von Lactose und Glycose, welche dasselbe Gewicht Kohlenstoff enthalten, durch Milchzucker weniger Kupferoxyd reducirt wird, als durch Glycose. Die reducirten Mengen stehen im Verhältnisse von 7 : 10.

Mit Bierhefe versetzt, gährt der Milchzucker nicht, während bei Gegenwart gewisser animaler Substanzen ein Theil derselben in Galactose übergeht, welche die alkoholische Gährung erleidet, während ein anderer, und zwar der grössere Theil, in Essigsäure und Buttersäure übergeht.

Nach Luboldt entsteht stets eine gewisse Menge Alkohol, wenn der Milchzucker zwischen 15° und 20° gährt; mit zunehmender Säure nimmt die Grösse der alkoholischen Gährung ab, ohne jedoch ganz zu verschwinden.

Eine Milchzuckerlösung wird durch ammoniakalisches Bleiacetat gefällt. Bei 100° verbindet sich die Lactose mit der Weinsäure.

Parasaccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Parasaccharose ist die mit dem Rohrzucker isomere Zuckerart, deren Bildung, durch eine besondere Art der Gährung der Saccharose, wir erwähnt haben. Folgendes sind die Eigenschaften dieses Zuckers:

Die Parasaccharose ist sehr löslich in Wasser, ohne hyrgrometrisch zu sein; Alkolhol von 90⁰ löst sie nicht bemerkbar.

Bei 100⁰ färbt sie sich und scheint sich zum Theil zu zersetzen.

Im luftleeren Raume bei 15⁰ getrocknet, hat sie die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Parasaccharose ist rechtsdrehend; ihre spec. Drehkraft ist bei + 10⁰ ungefähr + 108; sie ist bei frisch bereiteten wie bei alten Lösungen gleich gross.

Die Parasaccharose reducirt das Kupferkaliumtartrat, wenn auch weniger stark als die Glycose und selbst die Lactose. Die Mengen des durch gleiche Aequivalente der drei Zuckerarten reducirten Kupferoxyds stehen unter sich in dem Verhältnisse 10 : 7 : 5.

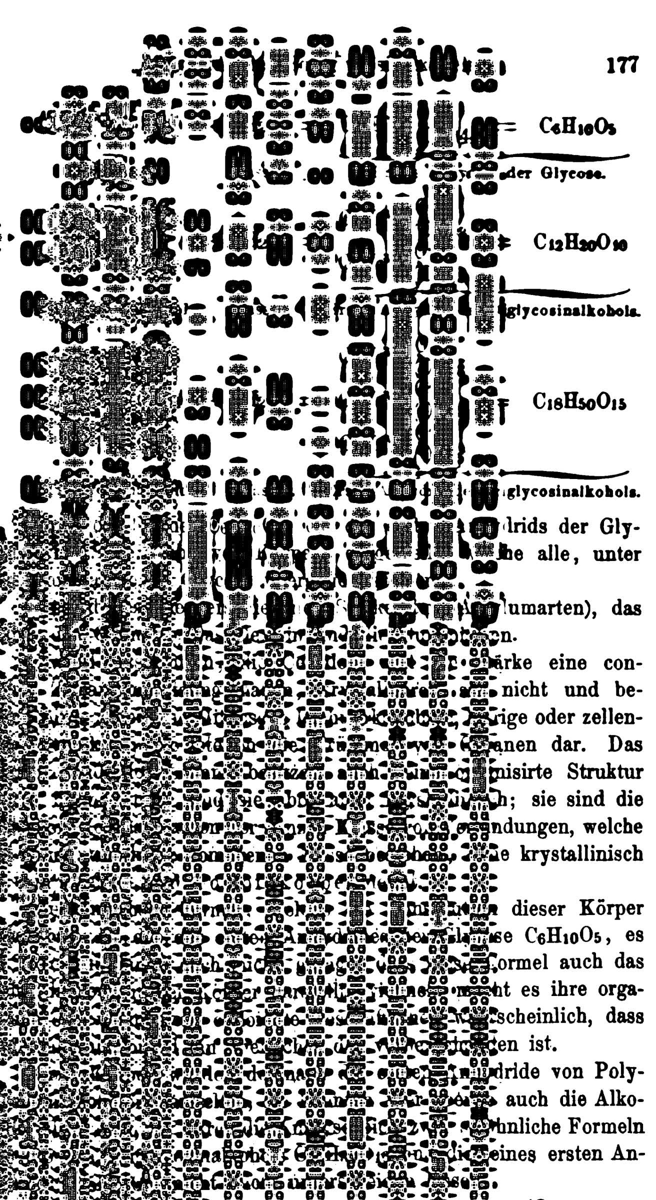
Wie die Lactose bildet also auch die Parasaccharose ein Zwischenglied zwischen der Reihe von Zuckern die sich der Saccharose anschliessen und denjenigen, welche sich um die Glycose gruppiren.

Die Parasaccharose wird selbst durch einstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei 100⁰ nicht verändert. Chlorwasserstoffsäure dagegen bräunt ihre Lösungen und erhöht ihre Reduktionskraft bis auf die der Lactose, während sie ihre Drehkraft bis auf die der Saccharose erniedrigt.

Anhydride der Polyglycosin-Alkohole.

Der Levulose entspricht ein bekanntes Anhydrid, das Levulosan, welches sich daraus durch Verlust von H_2O ableifet; von den andern Glycosen leiten sich ebenfalls noch wenig bekannte Anhydride ab; auch den Di-Tri...*n* Glycosinalkoholen müssen solche Anhydride entsprechen, welche durch Verlust von 1, 2 . . . *n* Molekülen Wasser aus denselben entstehen.

Stellen wir nun die Formeln, welche die ersten Anhydride der verschiedenen Polyglycosinalkohole haben würden, zusammen, so finden wir, dass auch hier, gerade wie dieses, bei den Anhydriden der condensirten Glycole und Glycerine der Fall ist, die Formeln Multipla von einander sind.



$= C_6H_{10}O_5$

der Glycose.

$C_{12}H_{20}O_{10}$

glycosinalkohols.

$C_{18}H_{30}O_{15}$

glycosinalkohols.

lrids der Gly-
he alle, unter

umarten), das
n.

ärke eine con-
nicht und be-
rige oder zellen-
nen dar. Das
nisirte Struktur
h; sie sind die
ndungen, welche
e krystallinisch

dieser Körper
se $C_6H_{10}O_5$, es
ormel auch das
ht es ihre orga-
scheinlich, dass
en ist.

dride von Poly-
auch die Alko-
hnliche Formeln
eines ersten An-

Um den Grad der molekularen Complication der verschiedenen uns vorliegenden Körper zu bestimmen, muss man sich an die bereits früher auseinandergesetzte Thatsache anlehnen, dass man durch Verseifung der Glycoseäther die verschiedenen zu ihrer Bildung zusammentretenden Körper so zu sagen einzeln abtrennt.

Ist die Stärke demnach das Anhydrid des Diglycosinalkohols, so muss sie sich mit wasserabgebenden Mitteln mit einem Mal in zwei Moleküle Glycose verwandeln. Ist die Stärke dagegen das Anhydrid des Triglycosinalkohols oder letzterer Alkohol selbst, so müsste sie unter dem Einflusse schwächer wirkender Reagentien zunächst in Glycose und Diglycosinalkohol oder dessen Anhydrid zerfallen, welche letztere dann weiter durch eine etwas stärkere Einwirkung in zwei Moleküle Glycose übergehen würden.

$$\begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ C_6H^{9VI} \\ C_6H_6^{VI} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O'' \\ (OH)_3 \\ O'' \\ (OH)_4 \\ O'' \\ (OH)_5 \end{matrix} \right. + H_2O = C_6H_6^{VI}(OH)_6 + \begin{matrix} C_6H_6^{VI} \\ C_6H_6^{VI} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O'' \\ (OH)_3 \\ O'' \\ (OH)_3 \end{matrix} \right.$$

Erstes Triglycosin-anhydrid. Wasser. Glycose. Erstes Diglycosin-anhydrid.

In der That tritt nun der letztere Fall ein. **Musculus** hat beobachtet, dass bei der Einwirkung der Diastase auf Stärke letztere in Dextrin und Glycose zerfällt. Beim Kochen mit verdünnter Säure bei 100^0 geht auch das Dextrin in Glycose über. Die Stärke ist demnach als der Triglicosinalkohol oder als dessen Anhydrid anzusehen. Durch Aufnahme von Wasser bilden letztere Körper Glycose und Dextrin, welches das Diglycosinanhydrid darstellt, dann löst sich letzteres von neuem in zwei Moleküle Glycose auf. Die Formel der Stärke ist demnach entweder $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder $C_{18}H_{30}O_{15}$.

In Betreff der Cellulose ist zu bemerken, dass diese, wenn schon die Stärke ein condensirter Körper ist, es um so mehr sein muss, da sie in ihrer Struktur noch weit mehr Organe erkennen lässt. Man weis nicht, ob es mehrere Arten der Cellulose giebt, bis jetzt kennt man nur eine einzige, bedient sich aber zu ihrer Reindarstellung kochender Alkalien und Säuren, so dass es möglich ist, dass diese Mittel viel complicirtere Produkte in diesen einzigen Zustand überführen können.

Wie dem auch sei, man hat bei der Ueberführung der einen uns bekannten Celluloseart eine Spaltung bemerkt, welche der bei der

Stärke zu beobachtenden ähnlich sei, und es lässt sich über den Grad der Condensation dieses Körpers nichts sagen.

Diese Ansichten über die Cellulose und Stärke beruhen noch auf Hypothesen, sind aber dennoch von grosser Wichtigkeit. Könnte man die Vorgänge, die man in ihnen ahnt, in ihrer Wirklichkeit scharf darthun, so würde man sich über den Zusammenhang der Körper mit der Glycose klar sein.

Würden sich dann auch die in den Thieren und Pflanzen vorkommenden Immediatprincipien, wie z. B. die Eiweisskörper und Gelatine als Ammoniakderivate der Glycosen herausstellen, wie dieses gewisse Versuche annehmbar machen, so würden die Glycosen als die Quellen aller organischen Substanzen, als die primären Elemente des Lebens erscheinen.

Diese Fragen sind nun zwar unbeantwortet und lassen kaum in nächster Zeit eine Beantwortung hoffen, aber die Hypothesen, zu welchen sie Veranlassung geben sind wichtig genug, um hier erwähnt zu werden.

Die Verbindungen, welche wir unter dem Namen der vier-, fünf- und sechsatomigen Alkohole näher betrachtet haben, sind bis jetzt unter dem Namen der Zuckerarten zusammengefasst worden, und als solche bezeichnet man den Mannit, Erythrit, Dulcit, die Glycosen, den Rohrzucker und seine Isomeren.

An dieser Stelle schien es nicht passend, diesen Namen beizubehalten, welcher sich auf keine wohl ausgesprochene Merkmale begründen lässt.

Darstellung der wichtigsten Polyglycosinanhydride.

Cellulose $nC_6H_{10}O_5$. Die Cellulose bildet das Skelett der Pflanzen, in welchen sie, mit Inkrustationen und Mineralsalzen gemengt, vorkommt. Auch ist sie ein Bestandtheil der unter dem Namen Chitin bekannten Substanz, welche die Haut der Ringelthiere bildet.

Die chemischen Reaktionen und die Zusammensetzung der Cellulose sind überall dieselben, doch hängt sie in gewissen Eigenschaften von ihrem Agregationszustand ab, und sind dieselben je nach der Substanz, aus welcher man sie auszieht, verschieden.

Zur Darstellung der Cellulose nimmt man Baumwolle, Papier oder alte Leinwand, deren hauptsächlichsten Bestandtheil sie bildet; man muss diese Substanzen zunächst von den ihnen noch beigemengten

fremden Körpern trennen. Zu diesem Zweck kocht man sie mit einer schwachen Lösung von Kaliumhydrat, wascht sie, suspendirt sie in Wasser und leitet einen Chlorstrom durch die Flüssigkeit. Dann kocht man sie nochmals mit verdünntem Kaliumhydrat, wascht sie mit Essigsäure, kochendem Wasser, dann mit Alkohol und Aether, nachdem man sie vorher bei 100° getrocknet hat; das auf diese Weise erhaltene Produkt lässt sich als reine Cellulose ansehen.

Die reine Cellulose ist weiss, fest, durchscheinend, unlöslich in Wasser, Aether und Oelen; ihr spec. Gewicht beträgt 1.525; ihr äusseres Ansehen wechselt je nach ihrem Ursprunge.

Die Cellulose löst sich in der blauen Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Kupferstücke bei Gegenwart von Luft mit Ammoniak in Berührung lässt. Eine solche Celluloselösung wird durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, ein Ueberschuss an Säure löst aber diesen Niederschlag wieder auf.

Im reinen Zustande ist sie an der Luft beständig, im Holze und mit beigemengten stickstoffhaltigen Produkten vermengt, bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit, verbrennt sie langsam und geht in eine bröckliche, braune, moderige Substanz über.

In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure geht die Cellulose auseinander und löst sich ohne Färbung. Fügt man zu einer derartigen Lösung Wasser hinzu, sättigt die Säuren mit Baryt und entfernt den Ueberschuss an Baryt durch einen Strom von Kohlensäureanhydrid, so bleibt in der filtrirten und verdampften Flüssigkeit eine gummiartige, in Wasser unlösliche Substanz zurück, welche mit der Cellulose isomer ist, das Dextrin.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Cellulose in Nitroprodukte. Dasjenige von diesen, in welchem die Substitution am weitesten vorgerückt ist, hat die Formel $C_{5n}H_{5n}(NO_2)_{5n}O_{5n}$. Alle diese Produkte sind in hohem Grade explosibel. Das aus Baumwolle bereitete Produkt heisst Schiessbaumwolle, Pyroxylin. Der Vorschlag, dasselbe als Substitut für das Schiesspulver anzuwenden, ist an der starken Einwirkung, welche die Schiessbaumwolle auf das Material der Schiesswaffen ausübt, in seiner Ausführung gescheitert.

Die Schiessbaumwolle ist, je nachdem die Nitrirung mehr oder weniger vollständig in ihr vorgegangen ist, löslich oder unlöslich in einem Gemenge von Alkohol und Aether.

Die gelöste Schiessbaumwolle bildet eine dichte Masse, welche nach dem Verdampfen der Flüssigkeit an den Gegenständen, mit welchen man sie in Berührung bringt, hängen bleibt. Eine Lösung von

Schiessbaumwolle in Alkohol und Aether wird Collodium genannt. Man bedient sich des Collodiums in der Medicin bei Verwundungen, in der Photographie, um mittelst desselben die lichtempfindlichen Substanzen auf die Oberfläche des Glases zu fixiren.

Nach Bechamp geht die Nitrocellulose durch Behandlung mit reducirenden Mitteln wieder in Cellulose über. Destillirt man die Cellulose in geschlossenem Gefäss mit Kaliumhydrat, welches man mit Wasser befeuchtet hat, so liefert sie Wasserstoff und Holzgeist; mit schmelzendem Kaliumhydrat liefert sie Kaliumoxalat.

Reine Cellulose färbt sich nicht in Berührung mit Jod, doch wird sie damit blau, wenn man sie vorher mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.

In kochendem Essigsäureanhydrid löst sich die Cellulose zu einem zusammengesetzten Aether.

Stärkegruppe $nC_6H_{10}O_5$. Man findet die Stärke sehr verbreitet im Pflanzenreich, im Marke der Bäume (Palmen), in den Samen der Leguminosen, Kastanien, Eicheln, Getreidearten, in den Wurzelknollen der Kartoffeln etc.

Zur Darstellung der Stärke aus den Kartoffeln zerreibt man diese und rührt sie auf einem Sieb, unter fortwährend zufliessendem Wasser auf; aus dem ablaufenden Wasser setzt sich dann die Stärke zu Boden nieder. Man dekantirt die überstehende Flüssigkeit, wascht die Stärke zur weiteren Reinigung noch zwei- oder dreimal mit kaltem Wasser und trocknet.

Um für die Zwecke des Laboratoriums vollkommen reine Stärke darzustellen, kocht man sie mit Alkohol, welchem man zur Entfernung geringer Mengen von Fettkörpern 0.001 kaustische Kaliumhydratlösung hinzusetzt, dann wascht man sie mit Alkohol und Wasser und trocknet sie.

Aus Weizen stellt man die Stärke dar, indem man diesen in Wasser aufquellen lässt und dann in Säcken unter Wasser so lange zerdrückt, als dieses noch milchig abfliesst. Beim Stehen scheidet sich dann die Stärke mit etwas Kleber ab; letztere Substanz wird dann in der bald sauer werdenden Flüssigkeit gelöst, die Stärke mit Wasser gewaschen und getrocknet. —

Die Stärkesubstanz ist eine ganz organisirte Substanz; unter dem Mikroscop erscheint sie in kleinen rundlichen oder ovalen Körnchen von verschiedener Grösse. Diese Körnchen enthalten im Inneren einen Kern, um welchen verschiedene dichte Schichten concentrisch über einander gelagert sind.

Die Grösse der Stärkekörner ist, je nach ihrem Ursprung sehr verschieden; auch ihre Form. Durch genaue mikroscopische Untersuchung in Bezug auf ihre Form und ihren Durchmesser ist man nicht selten im Stande, ihren Ursprung herauszufinden.

Die Stärkekörner sind unlöslich in kaltem Wasser; mit Wasser von 72⁰ quellen sie auf und bilden den sogenannten **Kleister**, ohne sich zu lösen. Dieser Kleister giebt, wenn man ihn in Wasser suspendirt und filtrirt mit Jod einen blauen Niederschlag. In Folge dieser Erscheinung hielt man früher die Stärke für löslich in Wasser. Payen hat gezeigt, dass dieses ein Irrthum war, indem die Bläuung einzig deshalb entsteht, weil die Stärkesubstanz durch das Filter geht, denn wenn man einen Hyacinthenknollen in eine solche Flüssigkeit taucht, so geht nur das Wasser durch Endmose durch, während sich feste Stärke auf denselben absetzt.

Verdünnte Säuren wandeln die verschiedenen Stärkearten vollständig um, indem sie dieselben in eine gummiartige, lösliche Substanz, das Dextrin verwandeln, welches mit dem durch Umwandlung der Cellulose entstandenen identisch ist. Eine gleiche Umwandlung erleidet die Stärke auch schon allein durch eine Temperatur von 160⁰.

Gewisse in Zersetzung befindliche Eiweisskörper, wie z. B. die Diastase, welche in der gekeimten Gerste vorkommt, bewirken die gleiche Umwandelung, wenn man sie mit Stärke und Wasser einer Temperatur von 70⁰ aussetzt. In diesem Falle scheint die Stärke sich ganz glatt in Glycose und Dextrin zu spalten.

Reibt man Stärke mit concentrirter Schwefelsäure an, so entsteht eine gepaarte Säure, welche die Elemente der beiden Substanzen weniger einem oder mehreren Molekülen Wasser enthält. In der Wärme verkohlt dieses Gemenge. Salpetersäure von einem spec Gewicht von 1.5 löst die Stärke; setzt man zu dieser Lösung Wasser, so fällt das als Xyloidin bezeichnete Nitroprodukt als weisser Niederschlag heraus. Dieser Niederschlag besitzt die Zusammensetzung $[C_6H_9(NO_2)O_5]n$.

Stärkekleister erleidet in Berührung mit Eiweissstoffen und Wasser die Milch- und Buttersäuregährung.

Aehnlich wie der Rohrzucker und die Cellulose löst sich die Stärke in Essigsäureanhydrid zu zusammengesetzten Aethern.

Dextrin $(C_6H_{10}O_5)n$. Das Dextrin ist, wie bemerkt, ein Zersetzungsprodukt der Stärke und der Cellulose. Auch über seine Darstellungsweise haben wir uns schon verbreitet.

Das Dextrin ist eine gummiartige Substanz, die sich in Wasser

zu einem Schleim löst. Die Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts; daher der Name dieser Substanz. Das Dextrin ist in Alkohol vollständig unlöslich, letzterer fällt es aus seiner wässrigen Lösung. Durch Jod wird es nicht gefärbt.

Setzt man zu einer Dextrinlösung etwas Kaliumhydrat, dann einige Tropfen einer verdünnten Kupfersulfatlösung, so wird das Gemenge weiss und setzt, auf 85^0 erhitzt, rothes krystallinisches Kupfersuboxyd ab. Durch diese Reaktion unterscheidet sich das Dextrin durchaus von dem Gummi.

Eine wässrige Dextrinlösung wird weder von Bleiacetat noch von Bleisubacetat gefällt, doch erscheint auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5,PbO)n$ besitzt.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure mehrere Stunden gekocht, absorbirt das Dextrin die Elemente des Wassers und wandelt sich in Glycose um.

$$\underset{\text{Dextrin.}}{(C_6H_{10}O_5)n} + \underset{\text{Wasser.}}{nH_2O} = \underset{\text{Glycose.}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Anhang an die sechsatomigen Alkohole.

Saccharimetrie. Die Saccharimetrie bezweckt: 1. Festzustellen, ob ein Körper Zucker in der Form von Rohrzucker oder als Glycose enthält. 2. Zu erkennen, ob dem Rohrzucker Glycose beigemengt ist. 3. Die Quantitäten der in einem Körper enthaltenen Zuckerarten einzeln oder zusammen zu bestimmen.

Die Gegenwart von Rohrzucker oder Glycose lässt sich erkennen, wenn man die zu untersuchende Substanz mit Bierhefe versetzt und durch Gährung alsdann Alkohol und Kohlensäureanhydrid erhält.

Auch vermittelst der erwähnten Reagentien lässt sich die Glycose erkennen, ebenso der Rohrzucker, wenn man ihn durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in Invertzucker verwandelt hat.

Will man die Gegenwart der Glycose allein oder mit Rohrzucker gemengt feststellen, so schlägt man die folgenden Methoden ein.

Man kocht die Zuckerlösung mit Kalium- oder Natriumhydrat. Eine braune Färbung thut die Gegenwart der Glycose dar.

Besser noch, lässt man auf die Lösung Kupferkaliumbitartrat in alkalischer Lösung einwirken. Dieses Reagens wird selbst beim

Kochen von dem Rohrzucker nicht verändert, während Glycose oder Invertzucker unter gleichen Umständen daraus rothes Kupfersuboxyd fällen. Diese Reaktion ist höchst empfindlich.

Zu demselben Zwecke hat man auch Kaliumbichromat vorgeschlagen. Durch dieses Reagens wird eine kochend angefertigte Zuckerlösung während des Erkaltens grün. Eine Glycoselösung nimmt unter gleichen Umständen keine grüne Farbe an.

Enthält der Rohrzucker selbst nur ein Drittel Glycose, so tritt diese charakteristische Färbung nicht ein.

Ist weniger als ein Drittel Glycose vorhanden, so verhindert diese das Eintreten der Färbung nicht, doch ist die Intensität der letzteren geringer als wenn man es mit reinem Rohrzucker zu thun hat. —

Der wichtigste Theil der Saccharimetrie ist die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers und der Glycose. Die Bestimmungsmethoden basiren entweder auf den chemischen oder auf den physikalischen Eigenschaften dieser Körper.

Chemische Methoden. A. Gährung. Die auf der Gährung beruhende Methode der Analyse ist nicht mehr in Gebrauch, da sie ungenau ist. Sie bestand darin, dass man ein bekanntes Gewicht reinen Zuckers gähren liess und das gebildete Kohlensäureanhydrid maass, oder die Menge des gebildeten Alkohols durch das hundertgradige Alkoholometer bestimmte. Dann brachte man die zu analysirende Substanz zur Gährung und leitete das Gewicht des Zuckers aus dem Volum des gebildeten Kohlensäureanhydrids oder aus dem Gewicht des gebildeten Alkohols ab.

Enthielt die Substanz zugleich Rohrzucker und Glycose, so bestimmte man zunächst durch eine erste Gährung das Gewicht des Gemenges, dann zerstörte man die Glycose durch, mehrere Minuten andauerndes, Kochen mit einem Alkali, woranf eine zweite Gährung das Gewicht des Rohrzuckers herausstellte. Das Gewicht der Glycose ermittelte man aus der Differenz.

B. Verfahren nach Fehling. Heut zu Tage zieht man die von Fehling zur Zuckeranalyse vorgeschlagene Methode vor. Diese ist auf der Eigenschaft der Glycose begründet, alkalische Lösungen von Kupfersalzen zu reduciren.

Man fertigt zu dem Zwecke eine Lösung von 40 Grammen krystallisirten Kupfersulfats in 160 Gramm Wasser an, zu welcher man 600—700 CC. kaustische Natronlösung von dem specifischen Gewicht 1.12 und 160 Gramm Kaliumnatriumtartrat in wässriger Lösung

setzt, indem man die Kupferlösung allmälig zu den alkalischen Flüssigkeiten hinzufügt und das Gemenge schliesslich mit so viel Wasser verdünnt, dass es bei 15^0 einen Raum von 1154.4 CC. einnimmt.

Um den Titre dieser Flüssigkeit festzustellen, verwandelt man ein bekanntes Gewicht Kandiszucker in Invertzucker, bringt diese Lösung, deren Volum bekannt sein muss, in eine getheilte Bürette und lässt sie tropfenweise in einen kleinen Kolben fallen, in welchem sich 10 CC. der Kupferlösung, mit 40 CC. Wasser verdünnt, befinden und die zum Sieden erhitzt ist.

Es bildet sich dann ein Anfangs gelber, bald roth werdender Niederschlag, der zu Boden sinkt. Ist die Kupferlösung entfärbt, so beendigt man den Versuch und berechnet die Menge der Zuckerlösung, welche 10 CC. der Kupferlösung entspricht.

Gewöhnlich, wenn die Flüssigkeit nach den oben angegebenen Verhältnissen angefertigt wurde, entsprechen 10 CC. Kupferlösung 0.050 trockener Glycose.

Ist die Probeflüssigkeit einmal ihrem Gehalte nach festgestellt, so lässt sich mit ihrer Hülfe leicht die Menge des in einer beliebigen Flüssigkeit enthaltenen Zuckers bestimmen, natürlich unter der Voraussetzung, dass die letztere nicht noch andere Substanzen enthält, welche das Kupferkaliumtartrat reduciren.

Man hat zu diesem Zwecke nur zu untersuchen, wieviel von dieser Zuckerlösung zur Entfärbung eines bekannten Volums der Kupferlösung nöthig sind.

Hat man die Aufgabe, nach derselben Methode ein Gemenge von Rohrzucker und einem anderen, reducirenden Zucker zu analysiren, so hat man zunächst die Menge des reducirenden Zuckers zu bestimmen, dann verwandelt man den Rohrzucker in Invertzucker und macht die Operation von Neuem. Zieht man dann die Gesammtmenge des durch die zweite Operation festgestellten Zuckers von der durch die erste Operation erhaltenen ab, so hat man in der Differenz die Quantität des in der Flüssigkeit enthaltenen Rohrzuckers.

Es sollen hier zur Vervollständigung auch noch die Methoden von Peligot und Dubrunfaut erwähnt werden.

C. Methode nach Peligot. Dieser Chemiker hat vorgeschlagen die zuckerhaltigen Flüssigkeiten mit Kalk zu sättigen, letztere Base durch eine titrirte Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen und aus der Kalkmenge die Menge des vorhandenen Zuckers abzuleiten. Nach dieser Methode erhält man keine genauen Resultate, da das in

Wasser gelöste Calciumsaccharat keine constante Zusammensetzung besitzt.

D. Methode nach Dubrunfaut. Diese Methode übertrifft die im Vorhergehenden erwähnte an Genauigkeit. Nach Dubrunfaut kocht man die zu analysirende zuckerhaltige Flüssigkeit mit einer titrirten Lösung von kaustischer Soda. Dann bestimmt man durch titrirte Schwefelsäure die Menge der ungebunden zurückgebliebenen Soda, wodurch man die Daten erhält, um die Menge des Alkalis zu finden, welches mit den von der Glycose herstammenden Säuren in Verbindung getreten ist. Hierdurch leitet man das Gewicht der Zuckermenge ab, nachdem man durch einen vorherigen Versuch das Verhältniss der Glycose zu der in ein neutrales Salz verwandelten Soda festgestellt hat.

Ist diese Operation beendet, so kocht man eine zweite Menge der zu analysirenden Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und wandelt so die Saccharose in Invertzucker um, und bestimmt in der auf diese Weise dargestellten Flüssigkeit die Menge des reducirenden Zuckers. Hierbei ist es nöthig, von dem Gewicht der in Verbindung getretenen Soda dasjenige abzuziehen, welches zur Neutralisation der titrirten Schwefelsäure verbraucht wurde. Man erhält aus der Differenz die Menge des Rohrzuckers.

Optische Saccharimetrie. Wir haben bereits im ersten Bande dieses Werkes des Begriffes der rechts- und linksdrehenden Substanzen erwähnt.

Biot hat gefunden, dass wenn eine Substanz die Polarisationsebene ablenkt, unter solchen Verhältnissen stets eine direkte Beziehung besteht zwischen: 1) der beobachteten Ablenkung, 2) der Länge der Schicht, 3) ihrem spec. Gewicht, 4) ihrem spec. Drehvermögen. Das spec. Drehvermögen ist nämlich die Grösse der Ablenkung, welche eine beobachtete Substanz hervorbringt, wenn ihre Schichtlänge gleich der Einheit ist und auch ihr spec. Gewicht durch eine passende Modifikation in der Entfernung ihrer Moleküle auf die Einheit zurückgeführt ist.

Hieraus ergiebt sich das Molekulardrehvermögen einer Substanz von bekanntem spec. Gewicht d und einer bekannten Schichtlänge l, wenn man die beobachtete Ablenkung α durch das spec. Gewicht mal der Schichtlänge dividirt:

$$\rho = \frac{\alpha}{dl} \tag{1}$$

wo wir unter ρ das gesuchte spec. Drehvermögen verstehen.

In einer Lösung stellt d das spec. Gewicht der in Lösung befindlichen activen Substanz dar. Dieses lässt sich leicht berechnen, wenn man das Gewicht der Substanz p und das Volum der Lösung v kennt. Die active Substanz nimmt in der That dasselbe Volum ein wie die Lösung und ihr spec. Gewicht lässt sich durch die Gleichung

$$d = \frac{p}{v} \tag{2}$$

ermitteln.

Ersetzen wir in Gleichung (1) d durch seinen Werth, so ergiebt sich:

$$\varrho = \frac{\alpha}{\frac{pl}{v}} = \frac{\alpha v}{lp}. \tag{3}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich ϱ bestimmen, wenn α, v, p, l bekannt sind. Umgekehrt könnte man, wenn ϱ bekannt, und einer der vier Werthe α, v, l, p unbekannt ist, diesen bestimmen. Beispielsweise ergiebt sich das Gewicht durch die Gleichung:

$$p = \frac{\alpha v}{\varrho l}. \tag{4}$$

Wir wenden diese Daten zur Zuckeranalyse an.

Wir wissen, dass der Rohrzucker die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkt und dass sein spec. Drehvermögen gleich $+ 73.8$ ist.

Haben wir eine Zuckerlösung, beobachten dieselbe im Polarimeter, in einem Rohr, dessen Inhalt und Länge bekannt ist und finden eine Ablenkung $= \alpha'$, so haben wir in der Gleichung (4) die allgemeinen Zeichen α, v, ϱ, l nur durch die durch den Versuch gefundenen Werthe zu ersetzen, um daraus das Gewicht des in Lösung befindlichen Zuckers zu berechnen.

Nehmen wir jetzt an, der Rohrzucker sei mit Glycose vermengt, welche, wie wir wissen, grade so rechtsdrehend ist wie ersterer, so muss man, um die respectiven Mengen der beiden Zucker bestimmen zu können, den Antheil bestimmen, welcher jeder derselben an der totalen Drehung hat.

Zu diesem Zwecke modificirt man den Rohrzucker, indem man seine Lösung während einiger Minuten mit 0,1 Chlorwasserstoffsäure auf 68^0 erhitzt und untersucht dann die Ablenkung der Flüssigkeit von neuem, diese sei α''; hierbei ist aber erstere durch den Zusatz

der Chlorwasserstoffsäure vergrössert worden und man muss behufs Correktur die beobachtete Drehung α'' durch $\frac{10}{9}\alpha''$ ersetzen.

Dann hat man alle zur Berechnung nöthigen Daten.

Die Ablenkung α' vor der Modificirung des Zuckers war gleich der Ablenkung des Rohrzuckers x und der der Glycose y. Nach der Modificirung stellt $\frac{10}{9}\alpha''$ die Ablenkung y der Glycose, welche nicht verändert wurde, weniger der vom modificirten Zucker herrührenden Drehung nach links dar; diese Drehung ist gleich rx, wenn man annimmt, dass eine Gewichtsmenge des ablenkenden Rohrzuckers x eine Menge unkrystallinischen Zuckers giebt, die gleich rx ist (r ist vorher durch den Versuch bestimmt worden).

Man hat dann die beiden folgenden Gleichungen:

$$\text{Vor der Modificirung } x + y = \alpha',$$

$$\text{Nach der Modificirung } y - rx = \alpha'' \times \frac{10}{9}.$$

Diese beiden Gleichungen sind zur Berechung der beiden Unbekannten ausreichend.

Wäre der zu untersuchende Rohrzucker nicht mit Glycose, sondern mit linksdrehendem Invertzucker gemischt gewesen, so hätte man Gleichungen von der folgenden Form:

$$\text{Vor der Modificirung } x - y' = \alpha';$$

$$\text{Nach der Modificirung } y' + rx = \alpha'' \times \frac{10}{9}.$$

wo y' die durch den Invertzucker hervorgebrachte Ablenkung bezeichnet. Da das Drehvermögen des letzteren Zuckers mit der Temperatur verschieden ist, hat Clerget Correctionstabellen aufgestellt, welche es ermöglichen, bei jeder Temperatur zu arbeiten.

Gegenwärtig ersetzt man den Biot'schen Apparat meist durch den von Soleil. Eine eingehende Beschreibung dieses Apparates ist hier nicht statthaft. Er trägt vor dem Analysir-Prisma zwei Quarzplatten, senkrecht zur optischen Achse des Krystalls geschnitten, wovon der eine die Polarisationsebene eben so weit nach links, als der andere nach rechts dreht. Diese Platten sind keilförmig, und kann man durch grösseres oder geringeres Uebereinanderschieben derselben die Dicke der von dem Licht zu durchdringenden Schicht verändern.

Bei einer bestimmten Stellung compensiren sich diese beiden Platten vollständig und man erhält durch gehörige Stellung des (Nicol'schen) Analysir-Prisma's eine Färbung, welche als Vergleichszeichen dient und die man als Uebergangsfarbe bezeichnet.

Will man den Apparat anwenden, so stellt man ihn so ein, dass sich die beiden Quarzplatten genau compensiren und dass die Uebergangsfarbe erscheint und dann bringt man das Rohr, welche die zu untersuchende Substanz erhält, auf den Weg des Lichtstrahls; die Uebergangsfarbe verschwindet dann, und man muss, um sie wieder zu erhalten, die Dicke der Quarzplatte von derselben Drehung wie die Substanz vermindern. Eine Scala, die mit einem Nonius versehen ist, giebt die Grösse dieser Verminderung in Hundertstel Millimetern an, und daraus lässt sich die Zuckermenge, welche in der Substanz enthalten ist, bestimmen.

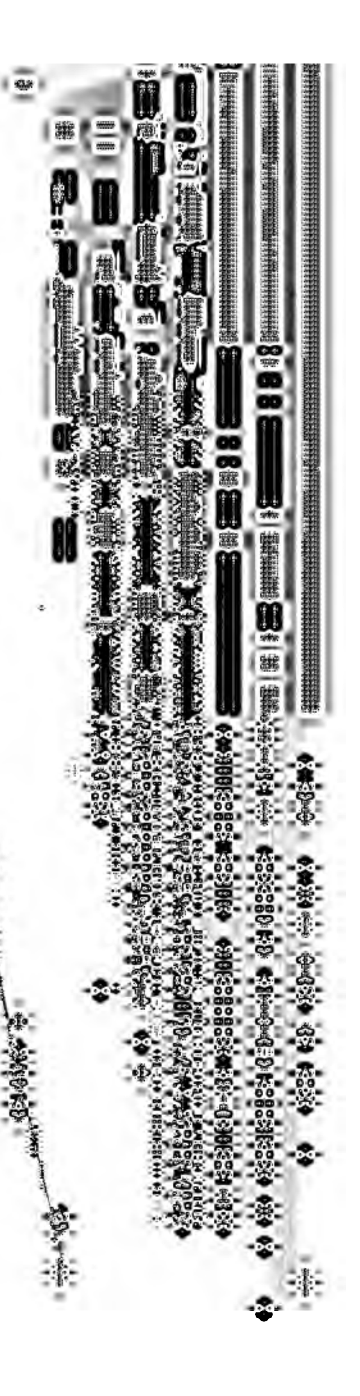
Die Zuckermenge, welche in einem Rohr von bekannter Länge und bekannter Capacität einer gewissen Breite des Quarzes entspricht, muss vorher durch einen Versuch festgestellt werden.

Lässt sich das soeben beschriebene saccharimetrische Verfahren anwenden, so ist es die genaueste von allen Methoden. Es ist aber zu bemerken, dass die Gegenwart anderer activer Substanzen oder die Färbung der zu untersuchenden Flüssigkeit die Anwendung dieser Methode oft ungewiss, nicht selten unmöglich machen. In den meisten Fällen kann man indessen die von der Färbung herrührenden Fehlerquellen dadurch vermeiden, dass man die Farbestoffe mittelst Bleiacetat aus der Flüssigkeit ausfällt und letztere filtrirt.

Mercaptane und ihre Aether.

Denkt man sich in den Alkoholen, gleichviel von welcher Atomigkeit, den Sauerstoff durch Schwefel, Selen oder Tellur vertreten, so entstehen die sogenannten geschwefelten, selenhaltigen, tellurhaltigen Alkohole, welche man auch als Mercaptane, Selen- oder Tellurmercaptane bezeichnet.

Gleich den gewöhnlichen Alkoholen entsprechen auch diesen Alkoholen eigentliche Aether. Diese Aether entstehen entweder durch Substitution eines Alkoholradikals an Stelle des im Mercaptan enthaltenen typischen Wasserstoffs, wie dies bei den einatomigen Mercaptanen der Fall ist, oder durch Austritt von H_2S, wie dieses bei den zweiatomigen Mercaptanen stattfindet.



...omige Mercaptane und ihre Aether. Einatomi...
...erstoff durch Tellur ersetzt ist, sind bis jetzt
...nnt man solche, in welchen Selen oder Sch...
...Sauerstoffs getreten ist.

...tellt die Mercaptane und Selenmercaptane dar
...er sauren Schwefelsäure-Aether mit Kaliumsul...
...nhydrat destillirt. Auch wenn man das Salz
...reäthers durch einen Brom- oder Chlorwasserst...
...det diese Reaktion statt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$$

Aethyl-chlorid. Kalium-sulfhydrat. Kalium-chlorid. Mercaptan.

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}Se = \left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + C_2\ldots$$

...lium-...sulfat. Kalium-selenhydrat. Neutrales Kaliumsulfat. Se...mer...

...t man das Alkalisulfhydrat oder Selenhydr...
...s Monosulfid oder Monoselenid, so entstehen
...ide der Alkoholradikale, d. h. die eigentliche...
...ne und der Selenmercaptane

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}Se$$

...zt man die Monosulfide durch die Bisulfide,
...ide $\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S_2$ derselben Radikale.

...geschwefelten Alkohole greifen das Quecksilber
...enthümlichkeit rührt ihre Bezeichnung als Mer...
...ptans) her. Es sind höchst übelriechende Kö...
... mit Kalium oder Natrium Wasserstoff in Fr...
...meisten Metallsalzen geben sie durch doppelt...
...läge, indem ihr typischer Wasserstoff durch ei...
...wird.

...Salpetersäure in Berührung, fixiren die Mer...
...atome.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\}O\ldots\right.$$

Mercaptan. Sauerstoff. Aethylschweflig... Säure.



Die bei dieser Reaktion entstehenden Produkte werden mit Unrecht als die sauren Schwefligsäureäther angesehen. Mit mehr Recht lassen sie sich als einatomige Säuren betrachten, deren Radikal durch Hinzutritt von Sulfuryl SO_2 zu dem Alkoholradikal entsteht. Es würden dann die der Propionsäure analogen einbasischen Säuren sein, in welchen die zweiatomige Gruppe CO'' durch die Gruppe SO_2 vertreten ist.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5(SO_2'')' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5(CO'')' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Aethylschweflige Säure. Propionsäure.

Auch durch Oxydation der Bisulfide der Alkoholradikale lassen sich diese Säuren darstellen:

$$2\left[\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} S_2\right] + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + 5\left[\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right] = 4\left(\left.\begin{matrix} [CH_3(SO_2'')]' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

Methylbisulfid. Wasser. Sauerstoff. Methylschweflige Säure.

Auch die Selenmercaptane zeichnen sich durch ihren höchst widerlichen Geruch aus. Sie sind noch sehr wenig untersucht, scheinen aber in ihren Eigenschaften den Schwefelmercaptanen ähnlich zu sein.

Die Selenide und Telluride der Alkoholradikale treten als zusammengesetzte Radikale auf. Sie vereinigen sich direkt mit Chlor, Brom und Sauerstoff.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Se + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Se, Cl_2$$

Selenäthyl. Chlor. Selenäthylchlorid.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Te\right) + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Te, O\right)$$

Tellursäthyl. Sauerstoff. Telluräthyloxyd.

Ihre Oxyde bilden durch doppelte Zersetzung mit Säuren Salze. Die Bibromide und Bichloride des Selenäthyls und Telluräthyls sind eine Stütze für die Annahme, dass das Selen und das Tellur vieratomig sind, was uns auch schon durch die Existenz ihrer Perchloride $SeCl_4$ und $TeCl_4$ wahrscheinlich wurde.

Durch die Untersuchungen von Oefele hat sich herausgestellt, dass auch das Aethylsulfid als zweiatomiges Radikal auftreten kann. Erhitzt man dasselbe mit Jodäthyl und etwas Wasser, so vereinigt es sich mit dem Jodid zu der Verbindung $(C_2H_5)_3SJ$, welche durch direkte Addition der Elemente dieser Verbindungen entsteht. In die-

ser Verbindung lässt sich das Jod durch Chlor, Brom und Hydroxyl ersetzen und es entsteht eine Reihe von Verbindungen, welche alle das einatomige Radikal $(C_2H_5)_3S'$ haben. Das Vorkommen eines solchen Radikals ist ein weiterer Beweis zu Gunsten der Ansicht, dass auch der Schwefel vieratomig ist.

Zweiatomige Mercaptane und ihre Aether. Zur Darstellung der zweiatomigen Mercaptane, d. h. der geschwefelten Glycole, lässt man alkalische Sulfhydrate auf die Dibromhydrine der Glycole einwirken.

$$C_2H_4''\begin{cases}Br\\Br\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} S\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\Big\}\right) + C_2H_4''\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$$

Aethylenbromid. Kaliumsulfhydrat. Kaliumbromid. Aethylensulfhydrat (Aethylenmercaptan.)

Sie sind noch wenig untersucht.

Ihre Anhydrosulfide, d. h. die Sulfide ihrer Radikale stellt man gerade wie in der vorhergehenden Weise dar, indem man aber anstatt eines Sulfhydrates ein Monosulfid einwirken lässt.

$$C_2H_4''\begin{cases}Br\\Br\end{cases} + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}S = 2\left(\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\Big\}\right) + C_2H_4S$$

Aethylbromid. Kaliummonosulfid. Kaliumbromid. Aethylensulfid.

Von diesen Körpern ist ein einziger wohl bekannt. Es ist das Aethylensulfid, welches von Crafts näher untersucht worden ist. Dieser fand, dass sich diese Verbindung direkt mit Brom zu einem Bromid von der Zusammensetzung $C_2H_4SBr_2$ vereinigt, welches sich, in Berührung mit Wasser in Bromwasserstoffsäure und das Oxyd des Aethylensulfids zerlegt.

$$C_2H_4SBr_2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = 2\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\Big\}\right) + C_2H_4SO$$

Bromäthylensulfid. Wasser. Bromwasserstoff. Aethylenoxysulfid.

Auch durch Erhitzen von Aethylensulfid mit Salpetersäure auf 100^0 erhält man das Oxyd C_2H_4SO. Es stellt einen krystallinischen in Wasser löslichen Körper dar. Bei 150^0 wird er durch Salpetersäure in ein zweites, gleichfalls krystallinisches Oxyd verwandelt, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_2H_4SO_2$ dargestellt wird. Letzteres Oxyd ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich aber in rauchender Salpetersänre, und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. Auch in Kaliumhydrat ist es löslich, seine Lösung in diesem Mittel wird aber durch Wasser nicht wieder gefällt. Es scheint demnach, als ob dieser Verbindung durch Alkalien in einen neuen mit schwach sauren Eigenschaften begabten Körper umgewandelt werde.

Dreiatomige Mercaptane (geschwefelte Glycerine). Diese Körper erhält man durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Trichlorhydrin des Glycerins. Sie sind bis jetzt nur wenig genau ermittelt.

Pseudo-Alkohole.

In den von uns für die Alkohole gebrachten Formeln haben wir immer die Annahme gemacht, dass sich in denselben ein Radikal befinde, dessen Atomigkeit gleich der Zahl der in diesen Alkoholen enthaltenen typischen Wasserstoffatome ist. Liebig war der erste, welcher die Gegenwart solcher Radikale in den, bis dahin einzig bekannten, einatomigen Alkoholen annahm. Dumas hatte über die Constitution der Alkohole eine andere Ansicht, indem er dieselben als aus der Vereinigung des Wassers mit einem dem Aethylen analogen Kohlenwasserstoff entstanden dachte.

Die Formeln des gewöhnlichen Alkohols würden demnach nach beiden Theorien sein:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \text{und} \qquad C_2H_4 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Liebig's Theorie. Dumas' Theorie.

Da die Liebig'sche Theorie den Reaktionen der Alkohole eine grössere Klarheit verlieh, wandte man für letztere lange Zeit hindurch nur solche Formeln an, welche auf der deutschen Theorie basirten. Vor nicht langer Zeit hat aber Wurtz eine Gruppe von Körpern entdeckt, welche den wahren Alkoholen isomer sind und deren Verhalten nur dann verständlich wird, wenn man für sie die Constitution annimmt, welche Dumas früher für die wahren Alkohole in Anspruch nahm.

Wurtz hat diese Körper Pseudo-Alkohole genannt.

Man kennt bereits die mit den Alkoholen isomeren Pseudo-Alkohole und die mit den Glycolen isomeren Pseudo-Glycole. Wahrscheinlich giebt es auch für die höheren Grade zwei parallele Reihen.

Darstellung. 1) Wendet man die früher erwähnte zweite allgemeine Darstellungsmethode der Alkohole auf einen anderen Kohlenwasserstoff an, als auf das Aethylen und Propylen, so entsteht nicht

ein Alkohol, sondern ein Pseudo-Alkohol, mag man zur Darstellung Wasserstoffsäuren oder Schwefelsäure benutzen.

2) Behandelt man die vieratomigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit Jodwasserstoffsäure, so lassen sie sich, wie wir bereits bemerkt haben, mit einem oder mit zwei Molekülen Jodwasserstoffsäure verbinden. Lässt man auf diese Derivate Silberacetat einwirken und verseift dann das gebildete Acetat mit Kaliumhydrat, so entsteht aus dem Monojodderivat ein einatomiger Pseudo-Alkohol von der Formel C_nH_{2n-2},H_2O, aus dem Dijodderivat ein Pseudo-Glycol von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2},2H_2O$.

Eigenschaften der einatomigen Pseudo-Alkohole. 1) Behandelt man einen einatomigen Pseudo-Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt er in Wasser und den Kohlenwasserstoff, aus welchem er entstanden ist. Ein eigentlicher Alkohol giebt unter denselben Umständen einen sauren Schwefelsäureäther, welcher, mit Baryt gesättigt, ein wohlkrystallisirtes Salz liefert.

2) Die Pseudo-Alkohole zerfallen beim Erhitzen auf 200—250° in Kohlenwasserstoff und Wasser.

$$\underset{\text{Amylenhydrat.}}{C_5H_{10}.H_2O} = \underset{\text{Amylen.}}{C_5H_{10}} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Die wahren Alkohole wiederstehen der Einwirkung der Wärme sehr gut.

3) Giesst man Brom zu einem Pseudo-Alkohol, so scheidet dieses Wasser ab, indem es sich mit dem Kohlenwasserstoff vereinigt. Auch das Chlor wirkt ähnlich; es entstehen aber hierbei noch gleichzeitig sekundäre Produkte.

$$\underset{\text{Butylenhydrat.}}{C_4H_8.H_2O} + \underset{\text{Brom.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Butylenbromid.}}{C_4H_8Br_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Die gewöhnlichen Alkohole verlieren dagegen unter denselben Umständen H_2, indem dafür Brom eintritt.

4) Natrium entwickelt Wasserstoff, an dessen Stelle es tritt. In dieser Beziehung verhalten sich die Pseudo-Alkohole wie die wahren Alkohole.

5) Behandelt man die Pseudo-Alkohole in geschlossenem Gefäss und in der Wärme mit Essigsäure, so bildet sich Wasser, Amylen und sehr wenig des entsprechenden Essigäthers.

6) Chlor- Brom- und Jodwasserstoffsäure zersetzen die Pseudo-Alkohole in der Kälte, indem zugleich mit Wasser ein Chlor-, Brom- oder Jodhydrat ihres Kohlenwasserstoffs entsteht. Diese Haloidhy-

drate sind mit denjenigen identisch, welche durch direkte Eiwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Kohlenwasserstoffe entstehen.

$$C_5H_{10}.H_2O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = C_5H_{10}\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Amylenhydrat. Chlorwasserstoffsäure. Amylenchlorhydrat. Wasser.

7) Diese Chlor-, Brom- und Jodhydrate besitzen Siedepunkte, welche niedriger sind als diejenigen der einfachen, ihnen isomern Aether der wahren Alkohole.

8) Die Jodhydrate reagiren in der Kälte auf feuchtes Silberoxyd, während die Jodwasserstoffsäureäther der wahren Alkohole erst in der Wärme einwirken. Letztere geben bei dieser Reaktion nur einen Alkohol und sehr wenig des ihm entsprechenden Aethers; die Jodhydrate dagegen geben eine Verbindung, welche zu dem Pseudo-Alkohol in denselben Beziehungen steht wie die eigentlichen Aether zu den Alkoholen; zugleich wird eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff zurückgebildet.

9) Silberacetat wirkt erst in der Wärme auf die Jodwasserstoffsäureäther der Alkohole ein, wobei ein Essigsäureäther entsteht; dasselbe Reagens wirkt auf die Jodhydrate schon in der Kälte, indem der Essigäther des Pseudo-Alkohols entsteht und nebenbei eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff zurückgebildet wird.

10) Die Jodhydrate zersetzen sich in der Hitze in Jodwasserstoffsäure und Kohlenwasserstoff. Die Jodwasserstoffsäureäther sind bei weitem beständiger.

11) Erhitzt man die Jodhydrate mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat, so bildet sich Kaliumjodid und Wasser, indem der Kohlenwasserstoff zurückgebildet wird.

$$C_4H_8.HJ + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_4H_8 + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Butylenjodhydrat. Kaliumhydrat. Butylen. Kaliumjodid. Wasser.

Die wahren Jodwasserstoffsäureäther liefern unter denselben Bedingungen einen gemischten Aether:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Amyljodid. gewöhnlicher Alkohol. Kaliumhydrat. Amyl-Aethyloxyd.

$$+ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$$

Wasser. Kaliumjodid.

12) Die eigentlichen, von den Pseudo-Alkoholen sich ableitenden Aether haben in ihren Eigenschaften mit diesen Aehnlichkeit. Durch Wärme zerfallen sie und die Jodwasserstoffsäure zerlegt sie in Wasser und Jodhydrat. Auch durch dieses Verhalten sind sie wesentlich von den Aethern der wahren Alkohole verschieden.

13) Oxydationsmittel geben mit den Pseudo-Alkoholen weder Aldehyde noch Säuren. Es entstehen bei ihrer Einwirkung weniger kohlenstoffreiche Produkte, welche in den meisten Fällen mit denjenigen identisch sind, die durch direkte Oxydation des im Hydrat enthaltenen Kohlenwasserstoffs resultiren.

14) Die Dampfdichte des Amylenchlorhydrats entspricht wie bei den meisten wohlbekannten Verbindungen zwei Volumen. In höherer Temperatur entspricht sie dagegen vier Volumen. In diesem Fall ist Zersetzung eingetreten und man findet beim Oeffnen der Kugel, welche zur Dampfdichtebestimmung gedient hat, freie Salzsäure. Es verbindet sich aber bei dem Erkalten ein Theil der Säure wieder mit dem Kohlenwasserstoff.

Die Eigenschaften der einatomigen Pseudo-Alkohole, welche der Formel $C_nH_{2n}O$ entsprechen, sind nur unvollständig bekannt. Sie scheinen denjenigen der vorhergehenden analog zu sein.

Eigenschaften der Pseudo-Glycole. Die Eigenschaften der Pseudo-Glycole sind weniger vollständig untersucht als die der Pseudo-Alkohole. Ein Merkmal aber unterscheidet die Pseudo-Glycole scharf von den eigentlichen Glycolen. Während letztere bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure unter Austausch von nur einem HO gegen Cl in Chlorhydrine übergehen, bilden sich aus den Pseudo-Glycolen durch Austausch von 2HO gegen 2Cl die Dichlorhydrine.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{10}{}''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_{10}{}''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$$

Amylglycol. — Chlorwasserstoffsäure. — Wasser. — Monochlorhydrin des Amylglycols.

$$C_6H_{10}.\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C_6H_{10}.\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$$

Diallyldihydrat. — Chlorwasserstoffsäure. — Wasser. — Diallyldichlorhydrat.

Constitution, Nomenclatur. Wurtz nimmt an, dass in den gewöhnlichen Alkoholen alle nicht typischen Wasserstoffatome direkt mit dem Kohlenstoff verbunden sind, während die typischen Wasserstoffatome mit den Sauerstoffatomen zusammen hängen, deren eine Affinität durch den Kohlenstoff gesättigt ist. Bei den Pseudo-

Alkoholen würde dieses gerade so sein, nur würden dann in ihrem Radikal gerade so viel Wasserstoffatome als es typische Wasserstoffatome giebt, weniger stark mit dem Kohlenstoff vereinigt sein, als bei den Alkoholen und könnten sich auf diese Weise leichter loslösen. Hieraus folgt, dass, wenn man auch die Pseudo-Alkohole nicht als direkte Verbindungen von Wasser mit einem Kohlenwasserstoff ansehen kann, dieselben sich dennoch so verhalten, als ob sie eine derartige Verbindung wären. Man kann ihre Constitution dann durch rationelle Formeln versinnlichen, welche der von Wurtz für den Pseudo-Amylalkohol vorgeschlagenen $\left.\begin{matrix}[(C_5H_{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$ analog sind.

Der Diallylpseudoglycol muss, um durch eine ähnliche Formel dargestellt zu werden, $\left.\begin{matrix}[(C_6H_{10})H_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ geschrieben werden.

Da alle diese Körper, wenn sie auch kein fertig gebildetes Wasser enthalten, dennoch solche Reaktionen zeigen, als ob sie dasselbe enthielten, kann man sie als die Hydrate der Kohlenwasserstoffe bezeichnen, aus denen sie entstanden sind.

So würde beispielsweise der Pseudo-Amylalkohol Amylenhydrat sein, der Pseudo-Diallylglycol Diallyllhydrat etc. Die einfachen Aether der Pseudo-Alkohole bezeichnet man als die Chlor-, Brom-, Jodhydrate der ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Bis jetzt ist die Darstellung der folgenden Alkohole gelungen:

Der Pseudo-Butylalkohol . . . . . $\left.\begin{matrix}[(C_4H_8)H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$

Der Pseudo-Amylalkohol . . . . . $\left.\begin{matrix}[(C_5H_{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$

Der Pseudo-Hexylalkohol . . . . . $\left.\begin{matrix}[(C_6H_{12})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$

Der Pseudo-Diallylalkohol . . . . . $\left.\begin{matrix}[(C_6H_{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$

Der Pseudo-Diallylglycol . . . . . $\left.\begin{matrix}[(C_6H_{10})H_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Die Darstellung des Pseudo-Octylalkohol ist nicht gelungen. Bei der Behandlung des Octylenjodhydrates mit Silberoxyd bildet sich neben kaum bemerkbaren Spuren eines sauerstoffhaltigen Produktes nur Octylen.

Es giebt auch noch einige andere Körper, welche sich in ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften den Pseudo-Alkoholen zu nähern scheinen. Wir erwähnen beispielsweise das Menthol $C_{10}H_{20}O$ und die verschiedenen Hydrate der Terpentinölreihe.

Das Menthol $C_{10}H_{20}O$ würde demnach ein Alkohol der Reihe $C_nH_{2n}O$ sein. Da es sich ausserdem nicht weiter mit nascirendem Wasserstoff verbindet, muss man es als gesättigt ansehen.

Zusammengesetzte Ammoniake.

Zusammengesetzte Ammoniake oder Amine nennt man solche Körper, welche sich vom Ammoniak NH_3 dadurch ableiten lassen, dass man sich den typischen Wasserstoff des letzteren durch Alkoholradikale ersetzt denkt.

Es giebt noch ausserdem organische Basen, welche sich in ähnlicher Weise nicht vom Ammoniak NH_3, sondern vom Ammoniumhydrat $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O$ ableiten lassen.

Die Amine können sich auf den einfachen, doppelten, dreifachen, *n*-fachen Typus Ammoniak beziehen lassen; man nennt sie, um den Grad ihrer Condensation anzudeuten, Monamine, Diamine, Triamine etc.

Wir können die Amine nach dem Grade ihrer Condensation classificiren und der Reihe nach die Monamine, Diamine, Triamine etc. eingehender betrachten, wollen das aber nicht thun, denn da aus mehratomigen Alkoholen eben so gut Monamine entstehen können wie aus einatomigen Alkoholen, möchte es vielleicht passender sein, bei der Betrachtung der Ammoniakderivate unabhängig von dem Grade ihrer Condensation alle Ammoniake welche sich von den Alkoholen einer gleichen Atomigkeit ableiten lassen in eine einzige Klasse zu vereinigen.

Der Stickstoff der organischen Basen ist durch Phosphor, Arsen, Antimon ersetzbar, und hierdurch tritt die Betrachtung einer zweiten Gruppe von Körpern an uns heran. Diese letztere bildet passend den Uebergang von den stickstoffhaltigen Verbindungen der Alkoholradikale zu den Verbindungen dieser Radikale mit Metallen und Metalloiden, welche nicht zur Stickstoffgruppe gehören.

Amine, welche sich von den einatomigen Alkoholen ableiten lassen.

Die Radikale, welche Derivate eines einatomigen Alkohols sind, sind selbst stets einatomig. Die hierher gehörigen Amine enthalten demnach nie Radikale von einer eins überschreitenden Sättigungscapacität. Sie leiten sich immer nur von einem einzigen Ammoniakmolekül ab, es sind die Monamine.

Im Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ lässt sicht der Wasserstoff zum Theil oder ganz durch das Radikal ein und desselben Alkohols oder durch diejenigen verschiedener Alkohole ersetzen. Nennen wir allgemein R R' R'' drei verschiedene Alkoholradikale so lassen sich die Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}N$$

erhalten.

Ausserdem sind im Ammoniumhydrat $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O$ die vier Wasserstoffatome durch viermal dieselben oder vier verschiedene Alkoholradikale ersetzbar; es entstehen dann Basen, deren allgemeinste Formel $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''N\\H\end{matrix}\right\}$ ist.

Die Körper, denen die Formel $\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ entspricht, nennt man primäre Monamine oder Amidbasen; diejenigen von der Formel $\left.\begin{matrix}R'\\R'\\H\end{matrix}\right\}N$ bezeichnet man als sekundäre Monamine oder Imidbasen, solche von der Form $\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}N$ heissen tertiäre Monamine oder Nitrylbasen, die in die vierte Gruppe gehörigen Basen, d. h. diejenigen von der allgemeinen Formel. $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''N\\H\end{matrix}\right\}O$ bezeichnet man allgemein als quaternäre Ammoniumhydrate.

Darstellung der primären Monamine. Zur Darstellung dieser Körper kann man verschiedene Wege einschlagen.

Es sind zu diesem Zweck von Hofmann, Wurtz, Zinin und Mendius Methoden vorgeschlagen worden. Ausserdem entstehen derartige Körper auch noch in speciellen einzelnen Fällen, welche sich nicht unter ein allgemeines Schema bringen lassen.

Methode von Hofmann. Man vermengt eine alkoholische Ammoniaklösung mit dem einfachen Aether eines Alkohols; es entsteht dann ein primäres zusammengesetztes Ammoniak und eine Wasserstoffsäure, welche mit ersterem in Verbindung bleibt.

$$\left.\begin{matrix}R\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HJ = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.J$$

Jodid des Alkoholradikals. Ammoniak. Jodid eines primären zusammengesetzten Ammoniaks.

Durch Destillation des erhaltenen Salzes mit Kalk oder Kaliumhydrat scheidet man das zusammengesetzte Ammoniak ab.

Bei diesem Verfahren kann man anstatt der einfachen Aether auch die Salpetersäureäther anwenden.

Methode von Wurtz. Destillirt man Cyansäure mit einem Ueberschuss von Alkali (siehe Cyanverbindungen), so entsteht ein Alkalicarbonat und Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Cyansäure. Kaliumhydrat. Kaliumcarbonat. Ammoniak.

Lässt man nun das Kaliumhydrat nicht auf Cyansäure, die Wasserstoffverbindung, sondern auf einen Cyanäther, d. h. das Cyanat eines Alkoholradikales einwirken, so ist eines der drei Wasserstoffatome, welche in ersterem Falle Ammoniak bilden würden, durch ein Alkoholradikal ersetzt, man erhält also anstatt reinen Ammoniakes ein Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom durch ein Alkoholradikal ersetzt ist.

$$\left.\begin{matrix}CN\\R\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Cyanäther eines einatomigen Alkohols. Kaliumhydrat. Kaliumcarbonat. Primäres Monamin.

Es lassen sich demnach alle primären zusammengesetzten Ammoniake durch Destillation der Cyanäther mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat darstellen. Man fängt bei einem derartigen Versuch

das Produkt gewöhnlich in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft zur Trockne und setzt das gebildete Alkali auf dieselbe Weise in Freiheit wie man das Ammoniak abscheiden würde.

Methode von Mendius. Mendius stellt die primären Ammoniake dar, indem er die Cyanäther mit nascireudem Wasserstoff behandelt; es entsteht alsdann eine Base, welche als Ersatz für den Wasserstoff nicht das in den Cyanäther vorhandene Radikal enthält, sondern sein nächst höheres Homolog:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Methylcyanid. Wasserstoff. Aethylamin.

Verfahren nach Zinin. Die im vorhergehenden erwähnten Methoden sind allgemein bei allen bekannten Alkoholreihen anwendbar. Das Verfahren von Zinin dagegen konnte bis jetzt nur in der aromatischen Reihe und in den Reihen, welche weniger wasserstoffreich als diese sind, mit Erfolg angewandt werden.

Es besteht darin, dass man den fundamentalen Kohlenwasserstoff der Reihe mit Salpetersäure behandelt. Man erhält auf diese Weise ein Nitroprodukt, welches mit reducirenden Agentien in Berührung seinen Sauerstoff verliert, indem es zwei Wasserstoff aufnimmt. Es entsteht alsdann ein zusammengesetztes Ammoniak, welches an Stelle des Wasserstoffs das im angewandten Kohlenwasserstoff vorkommende einatomige Radikal enthält.

$$C_7H_8 + NHO_3 = C_7H_7(NO_2) + H_2O$$

Toluol. Salpetersäure. Nitrotoluol. Wasser.

$$C_7H_7(NO_2) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Nitrotoluol. Wasserstoff. Wasser. Toluidin.

Die zu den Zwecken der Reduktion in Anwendung gebrachten Mittel können sehr verschiedenartig sein. Bald wendet man zu diescm Zwecke alkoholisches Ammoniumsulfid an, in welchem Falle Ammoniak frei wird, der Schwefel sich absetzt und der nascirende Wasserstoff in der angegebenen Weise wirkt, bald bedient man sich des aus Eisen und Essigsäure freigewordenen nascirenden Wasserstoffs, nicht selten auch des aus Natriumamalgam entwickelten Wasserstoffs und schliesslich wendet man auch die Jodwasserstoffsäure an, die in freies Jod und Wasserstoff zerfällt.

Cannizzaro hat vor nicht langer Zeit das primäre Amin der

Benzylreihe, nach den Methoden von Wurtz, Hofmann und Zinin dargestellt, und gefunden, dass die entstandene Base, zu deren Darstellung die zwei ersten Methoden angewandt wurden, eine Verbindung ist die sich als ein Isomer derjenigen herausstellt, welche nach der dritten Methode gebildet wird. Letztere unterscheidet sich von ersteren durch gewisse physikalische Eigenschaften und dadurch, dass ihr basischer Charakter weniger stark hervortritt.

Sie enthält anstatt eines Alkoholradikals ein Phenolradikal (vgl. Phenole).

Andere, die Bildung primärer Monamine begünstigende Reaktionen. Destillirt man stickstoffhaltige organische Substanzen, sei es für sich, sei es in Gegenwart eines starken Alkalis, so bilden sich flüchtige Basen. Hierdurch erklärt sich die Gegenwart von Anilin in dem Theeröl. Auch manche sauerstoffhaltige vegetabilische Alkaloide liefern bei der Destillation mit Kaliumhydrat Methylamin etc. ...

Diese Reaktionen können zwar zur Darstellung ganz bestimmter organischer Basen benutzt werden, entbehren aber durchaus eines allgemeinen Charakters.

Darstellung der sekundären Monamine. Die Darstellung der sekundären Monamine ist bis auf den heutigen Tag nur nach der allgemeinen von Hofmann vorgeschlagenen Methode gelungen. Sie werden dargestellt, indem man das Gemenge eines einfachen Aethers mit einem primären Monamin in ein Rohr einschmilzt und dann digerirt. Die Reaktion ist dieselbe wie diejenige, nach welcher aus Ammoniak und einem einfachen Aether das primäre Monamin entsteht.

$$\underset{\text{Primäres Monamin.}}{\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Jodid des Alkoholradikals.}}{\left.\begin{matrix}R'\\J\end{matrix}\right\}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}N.HJ \text{ oder } \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\\H\end{matrix}\right\}N.J}_{\text{Jodid eines sekundären Ammoniums.}}$$

Zur Darstellung der freien Base aus ihrem Jodid verfährt man gerade so, wie man es zu demselben Zwecke bei den primären Monaminen thut.

Darstellung der tertiären Monamine. Auch diese erhält man nach der Hofmann'schen Methode, indem man die sekundäre Base mit einem einfachen Aether erhitzt und das tertiäre Ammoniak aus dem gebildeten Jodid befreit.

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}R''\\J\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}N.HJ \text{ oder } \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\H\end{matrix}\right\}N.J}$$

Sekundäres Monamin. — Jodid des Alkoholradikals. — Jodid eines tertiären Ammoniums.

Darstellung der quaternären Ammoniumhydrate. Erhitzt man einen einfachen Aether, ganz besonders das Jodid eines Alkoholradikals mit einer tertiären Base, so findet direkte Verbindung statt, indem ein, gewöhnlich krystallinisches, Jodid eines quaternären Ammoniums entsteht.

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}R'''\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}N.J$$

Tertiäres Monamin. — Jodid eines Alkoholradikals. — Jodid eines quaternären Ammoniums.

Aus diesem Jodid lässt sich durch Destillation mit Kaliumhydrat nicht das Ammoniumhydrat darstellen, indem sich letzteres bei der Destillation zersetzt; lässt man dagegen auf die wässrige Lösung des Jodids Silberoxyd einwirken, so entsteht Silberjodid, während das gesuchte Hydrat in Lösung bleibt. Durch Filtriren der Flüssigkeit und Abdampfen im luftleeren Raume erhält man es in Krystallen.

$$2\left[\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}N.J\right] + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Jodid eines quaternären Ammoniums. — Silberoxyd. — Wasser.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\}\right) + 2\left[\left.\begin{matrix}(RR'R''R'''N)'\\H\end{matrix}\right\}O\right]$$

Silberjodid. — Hydrat eines quaternären Ammoniums.

Trennung der Monamine von verschiedenem Sättigungsgrade von einander. Digerirt man eine alkolische Lösung von Ammoniak mit einem einfachen Aether, so geht die Reaktion bei weitem nicht so einfach von Statten, wie wir es bis jetzt angenommen haben; in der That entstehen bei dieser Reaktion nicht blos Produkte einer einmaligen Substitution, sondern zugleich auch solche, bei welchen die Substitution zwei-, drei-, ja viermal stattgefunden hat und man erhält ein Gemenge von primären, sekundären, tertiären, quaternären

Ammoniumjodiden, wie dieses aus der folgenden Gleichung verständlich wird.

$$10NH_3 + 10\left(\begin{matrix}R\\J\end{matrix}\right\}\Big) = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.J + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\\H\end{matrix}\right\}N.J$$

Ammoniak. Jodid des Alkoholradikals. primäres, sekundäres Ammoniumjodid.

$$+ \left.\begin{matrix}R\\R\\R\\H\end{matrix}\right\}N.J + \left.\begin{matrix}R\\R\\R\\R\end{matrix}\right\}N.J + 6\left[\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.J\right]$$

tertiäres, quaternäres Ammoniumjodid. Ammoniumjodid.

Zur Trennung dieser verschiedenen Körper von einander destillirt man nach Hofmann zunächst ihre ganze Menge mit Kaliumhydrat. Die Jodide werden hierbei zersetzt, die freien Ammoniake destilliren über, während das sich bildende quaternäre Ammoniumhydrat sich bei der Destillation zersetzt und hierdurch eine neue Menge der tertiären Base entsteht.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_4$$

Teträthylammoniumhydrat. Triäthylamin. Wasser. Aethylen.

Das Destillat enthält die Ammoniake der drei Grade. Man behandelt das Gemenge mit Aethyloxalat. Die primäre Base giebt zu einer doppelten Zersetzung Veranlassung und es bildet sich ein Niederschlag; dieser Niederschlag hat die Zusammensetzung des Oxamids $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, in welchem zwei Wasserstoffe durch zwei Moleküle des in der Base vorhandenen Radikals ersetzt sind.

$$2(NH_2R) + \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\R_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Primäres Ammoniak. Aethyloxalat. Oxamid in dem R_2 an Stelle von H_2 stehen. Alkohol.

Dieser Niederschlag wird gesammelt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und liefert dann bei der Destillation mit Kaliumhydrat die reine Base.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\R_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$$

Oxamid, in welchem R_2 für H_2 eingetreten sind. — Kaliumhydrat. — Kaliumoxalat. — Primäre Base.

Auch das sekundäre Ammoniak erleidet in Gegenwart von Aethyloxalat eine doppelte Zersetzung; es entsteht Aethyloxamat $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, in welchem H_2 zweimal durch das Radikal des sekundären Ammoniaks ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right)'\\R\\R\end{matrix}\right\}N$$

Aethyloxalat. — Sekundäres Ammoniak. — Alkohol. — Aethyloxamat, in das für H_2 R_2 eingetreten sind.

Dieser neue Körper, welcher flüssig ist, lässt sich leicht von dem Niederschlag, in welchen das primäre Ammoniak enthalten ist, abscheiden; auch von dem tertiären Ammoniak, auf welches das Aethyloxalat nicht einwirkt, kann man ihn ohne Schwierigkeit trennen, indem die Siedepunkte dieser beiden Körper weit auseinander liegen.

Das Oxamat liefert bei der Destillation mit Kaliumhydrat Kaliumoxalat, Alkohol und die sekundäre Base; zur Trennung derselben von dem Alkohol sättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne und setzt die Base aus ihrem chlorwasserstoffsauren Salz mit Kalk oder Kaliumhydrat in Freiheit.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O\right)'\\R\\R\end{matrix}\right\}N + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Oxamat. — Kaliumhydrat. — Kaliumoxalat. — Alkohol.

$$+ \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}N$$

Sekundäre Base.

Die tertiäre Base lässt sich, wie bereits bemerkt, mit Leichtigkeit durch fractionirte Destillation aus dem flüssigen Gemenge, aus welchem die erste Base niedergeschlagen wurde, abtrennen. Lässt man ein alkoholisches Jodid auf dieselbe einwirken, so liefert sie das Jodid des quaternären Ammoniums im Zustande der Reinheit.

Eigenschaften der primären, sekundären und tertiären Monamine.

1) Im freien Zustande beziehen sich alle diese Verbindungen auf den Typus Ammoniak; wie das Ammmoniak selbst vereinigen sie sich insgesammt ohne Austritt von Wasser mit den Säuren. Die von ihnen gebildeten Salze lassen sich auf den Typus Ammoniumhydrat zurückführen, und zwar auf den einfachen oder condensirten, je nach der Atomigkeit der einwirkenden Säure.

2) Sind die Basen löslich, so übertreffen die primären Basen die sekundären und diese wiederum die tertiären an Löslichkeit.

3) Die primären Basen sind stärker alkalisch als die sekundären und diese übertreffen wiederum die tertiären in dieser Beziehung. Die von Canizzaro dargestellten Basen sind für diese Thatsache ein recht passendes Beispiel.

Das Benzylamin $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ ist eine so starke Base, dass es direkt das Kohlensäureanhydrid der Luft absorbirt, das Tribenzylamin $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}N$ dagegen hat für Säuren nur eine sehr geringe Verwandtschaft.

4) Lässt man salpetrige Säure auf die wässrige Lösung eines primären Ammoniaks einwirken, so geht das im Ammoniak enthaltene Radikal heraus und bildet den entsprechenden Alkohol, während gleicherzeit Wasser und freier Stickstoff entstehen.

$$\underset{\text{Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Salpetrige Säure.}}{\left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Stickstoff.}}{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}$$

Lässt man auf die alkoholische Lösung einer zur aromatischen Reihe gehörigen Base salpetrige Säure einwirken, so tritt im Phenylradikal an die Stelle von drei Wasserstoffatomen ein Stickstoffatom und die gebildete Azoverbindung bleibt mit einem Molekül des ursprünglichen Produktes vereinigt.

$$\underset{\text{Anilin (Phenylamin).}}{2(C_6H_7N)} + \underset{\text{Salpetrige Säure.}}{HNO_2} = \underset{\text{Azophenyldiamin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_7N\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{2(H_2O)}$$

In Berührung mit einem Ueberschuss salpetriger Säure geht in dem neuen Körper abermals eine Substitution von N für H_3 vor:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3N \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} N_2 \quad + \quad HNO_2 \quad = \quad 2C_6H_4N_2 \quad + \quad 2(H_2O)$$

Azophenyldiamin. Salpetrige Säure. Diazobenzol. Wasser.

Alle diese Verbindungen erhält man als Nitrate; diejenigen unter ihnen, welche dem Diazobenzol analog sind, werden nicht bloss durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die dem Diazophenyldiamin analogen Körper erhalten, sondern entstehen auch durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die in Salpetersäure gelösten und gut erkalteten Nitrate der primären aromatischen Basen.

$$C_6H_7N_2 \quad + \quad HNO_2 \quad = \quad 2H_2O \quad + \quad C_6H_4N_2$$

Phenylamin. Salpetrige Säure. Wasser. Diazobenzol.

Kocht man das Diazobenzol und die ihm analogen Körper mit Wasser, so verlieren sie Stickstoff, indem gleichzeitig das Hydrat des Radikals entsteht, welches der Base, von welcher sie sich ableiten lassen, angehört.

$$C_6H_4N_2 \quad + \quad H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad N_2$$

Diazobenzol. Wasser. Phenol (Phenylhydrat). Stickstoff.

Mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure behandelt, liefern sie das Jodid, Bromid oder Clorid des in der ursprünglichen Base vorhandenen Radikals.

$$C_6H_4N_2 \quad + \quad HBr \quad = \quad C_6H_5Br \quad + \quad N_2$$

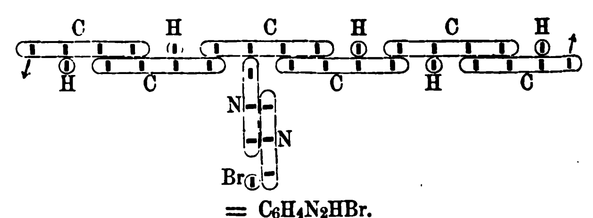
Diazobenzol. Bromwasserstoff. Phenylbromid. Stickstoff.

Griess, welcher diese Verbindungen entdeckt hat, nimmt an, dass sie aus dem fundamentalen Kohlenwasserstoff der Reihe in der Weise entstanden sind, dass in denselben N_2 an die Stelle von H_2 getreten ist.

Kekulé andrerseits betrachtet sie von einem anderen Gesichtspunkte, indem er sich auf die Thatsache stützt, dass man diese Körper nur als Salze und nicht im freien Zustande erhalten konnte. Nach Kekulé ist in dem fundamentalen Kohlenwasserstoff ein Wasserstoffatom durch eine der drei Affinitäten des (dreiatomig gedachten) Stickstoffs vertreten, die übrigen zwei Affinitäten würden durch zwei Affinitäten eines zweiten Stickstoffatoms gesättigt werden, indem die im zweiten Stickstoffatom übrig gebliebene Affinität mit Chlor, Brom oder dem salzbildenden Rest der Salpetersäure gesättigt sind. Dies wird aus folgenden Figuren klar:

$= C_6H_6$

Benzol.



$= C_6H_4N_2HBr.$

Bromwasserstoffsaures Diazobenzol.

Nach der Kekulé'schen Hypothese lassen sich die Reaktionen dieser Körper sehr gut erklären. Wir wollen uns dieses an einem Beispiel verdeutlichen. Lässt man auf die Verbindungen Bromwasserstoffsäure einwirken, so entsteht zuerst das Bromhydrat, dessen Formel wir oben ausgeführt haben; dann trennt sich der Stickstoff ab und verlässt das Brom; dieses vereinigt sich an der vorher vom Stickstoff eingenommenen Stelle mit dem Kohlenstoff, indem Phenylbromid entsteht.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Ammoniake von weitergehender Substitution ist bis jetzt noch nicht eingehender erforscht worden.

5) Gewisse primäre, zur aromatischen Reihe gehörigen Monamine, besonders das Anilin und Toluidin verwandeln sich unter dem Einflusse chlorirender oder oxydirender Mittel, wie z. B. des Chlorkohlenstoffs, des Zinnchlorids, der Arsensäure, des Maximumquecksilbernitrats etc. in neue complicirtere Basen, deren Salze sehr schöne, in der Färberei geschätzte Farben liefern.

Die Untersuchung über die Constitution dieser Farben verdanken wir Hofmann.

6) Die Chlorhydratc der zusammengesetzten Ammoniake lösen sich in absolutem Alhohol mit Leichtigkeit. Diese Eigenschaft ermöglicht ihre Trennung von beigemengtem Salmiak, welcher in absolutem Alkohol fast unlöslich ist.

7) Die Chlorhydrate bilden Doppelchloride, wenn man sie in Platinchlorid versetzt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist derjenigen des Doppelchlorids von Platin und Ammonium analog. Diese Niederschläge sind in der Kälte bald mehr, bald weniger löslich, in allen Fällen krystallisiren sie sehr leicht. Der Umstand ist von Wichtigkeit, wenn man die Zusammensetzung der Basen zu erkennen bezweckt, da die Analyse eine Beurtheilung der Reinheit des Präparates ermöglicht.

8) Lässt man auf ein Monamin der aromatischen Reihe zugleich Essigsäure und Phosphorprotochlorid einwirken, so entsteht zunächst Acetylchlorid, welches einen Theil der Base in ein Amid überführt, welches das Radikal Acetyl zugleich mit dem ursprünglich in der Base vorhandenen Radikal enthält (Hofmann).

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$$

Anilin. Acetylchlorid. Chlorwasserstoff. Phenylacetamid.

Das Phosphorprotochlorid wirkt aber dann weiter auf das Gemenge der unzersetzten primären Base mit dem in der ersten Phase der Reaktion gebildeten Amid, wobei die Elemente eines Moleküls Wasser austreten. Der Sauerstoff hierzu wird von dem Säureradikal geliefert und eines der beiden H stammt von einem Molekül des Monamins her, das andere von einem Molekül des Amids. Das auf diese Weise des Sauerstoffs beraubte Säureradikal wird alsdann dreiatomig und verbindet die beiden Moleküle zu einem Diamin.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3'''\\(C_7H_7)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

Toluidin. Benzylacetamid. Wasser. Aethenyldibenzyldiamin.

Die sekundären aromatischen Monamine erleiden unter denselben Umständen eine analoge Umsetzung mit dem Unterschiede, dass das entstandene Produkt keinen typischen Wasserstoff mehr enthält.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3'''\\C_6H_5\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Diphenylamin. Phenylacetamid. Wasser. Aethenyltriphenyldiamin.

9) Die Haloïdsalze eines zusammengesetzten Ammoniums $\left.\begin{matrix}R_n\\H_{4-n}\end{matrix}\right\}N.x$ (wo $x = Cl$, Br oder J ist) zerfallen bei der Destillation in einen einfachen Aether und eine Base $\left.\begin{matrix}R_{n-1}\\H_{4-n}\end{matrix}\right\}N$.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.J = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Tetiäthyl-ammoniumjodid. Aethyljodid. Triäthyl-amin.

Eigenschaften der quaternären Ammoniumhydrate. 1) Die quaternären Ammoniumhydrate sind feste Körper, welche krystallisiren, wenn man ihre Lösung im luftleeren Raum verdampfen lässt. Sie ziehen an der Luft Feuchtigkeit an und zerfliessen, gerade wie dieses bei dem kaustischen Kalium- und Natriumhydrat der Fall ist.

2) Sie absorbiren Kohlensäureanhydrid direkt.

3) Bei der Destillation zerfallen sie in ein tertiäres Ammoniak und Wasser, zugleich bildet sich hierbei ein Kohlenwasserstoff, der durch Verlust von H aus einem der vier Alkoholradikale entsteht. Enthält das zu zersetzende Hydrat mehrere verschiedene Alkoholradikale, so ist es stets das kohlenstoffärmste welches austritt.

$$\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_7 \\ C_4H_9 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N\right] \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_5H_9 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + C_2H_4$$

Aethyl-propyl-butyl-amyl-ammoniumhydrat. Propyl-butyl-amylamin. Wasser. Aethylen.

Von dieser Regel giebt es eine Ausnahme. Enthält das Radikal Methyl CH_3, so tritt nicht Methylen und Wasser, sondern Methylalkohol heraus.

$$\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} CH_3 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} N\right] \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Triäthyl-methyl-ammoniumhydrat. Triäthyl-amin. Methyl-alkohol.

Bei der Behandlung mit Wasserstoffsäuren liefern die Ammoniumhydrate Haloïdsalze. Ihre Chloride geben beim Versetzen mit Platinperchlorid Niederschläge oder wenigstens leicht krystallisirbare Salze.

Nomenclatur der zusammengesetzten, von den einatomigen Alkoholen derivirenden Ammoniake. Die Ammoniake der drei ersten Grade gehören in freiem Zustande dem Ammoniaktypus, als Salze dem Ammoniumtypus an. Hieraus erklärt sich die Verschiedenheit in ihrer Nomenclatur.

Ist das Ammoniakderivat frei, hängt man das Wort Amin an den Namen des Radikals an, welches für den Wasserstoff in die Ver-

bindung eingetreten ist. Dem Radikal schickt man die Bezeichnung Mono-, Di-, Tri- etc. voraus, um anzudeuten, wie oft das Radikal in der Verbindung vorhanden ist. Die Bezeichnung Mono- lässt man häufig auch weg.

Kommen in ein und derselben Verbindung verschiedene Radikale vor, so fügt man diese zusammen und hängt das Wort Amin an; kommt ein und dasselbe Radikal zweimal vor, so schickt man seinem Namen die Silbe Di voraus. So heisst z. B. die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin, die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}N$ Dipropylamin, die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ Triamylamin, die Verbindung $\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$ Methyl-äthyl-phenyl-amin, die Verbindung $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ Dimethylamylamin.

Treten die Verbindungen zu Salzen zusammen, so gehen sie zu dem Ammoniumtypus über. Man bildet in diesen Fällen ihre Namen genau nach den vorhergehenden Regeln, hängt aber nicht mehr Bezeichnung Amin, sondern das Wort Ammonium an.

So würde man beispielsweise die Chloride der verschiedenen von uns als Beispiel aufgeführten Ammonikderivate bezeichnen als: Aethylammoniumchlorid, Dipropylammoniumchlorid, Triamylammoniumchlorid, Methyl-äthyl-phenyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-amyl-ammoniumchlorid.

Auch die quaternären Ammoniake bezeichnet man nach denselben Regeln.

Die Verbindung $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}O$ heisst Teträthylammoniumhydrat, der Körper $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2N\\H\end{matrix}\right\}O$ heisst Diäthyl-dipropyl-ammoniumhydrat, die Verbindung $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ Tri-methyl-amyl-ammonium-hydrat, die Verbindung $\left.\begin{matrix}CH_3.C_2H_5.C_4H_9.C_5H_{11}.N\\H\end{matrix}\right\}O$ nennt man Methyl-äthyl-butyl-amyl-ammonium-hydrat.

Betrachtung einiger wichtigeren Ammoniakderivate.

Methylamin $CH_5N = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Zur Darstellung des Methylamins im Zustande der Reinheit destillirt man zwei Theil trocknes Kalium-

methylsulfat mit einem Theil frisch bereitetem Kaliumcyanat. Das Destillat, welches ein Gemenge von Methylcyansäure- und Methylcyanursäureäther ist, wird mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat versetzt und bis zur Trockne eingedampft, wodurch beide Aether in Methylamin und Kohlensäureanhydrid zerfallen. Die sich entwickelnden Dämpfe werden in mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser aufgefangen. Aus dem gebildeten Chlorhydrat lässt sich dann das Methylamin durch Kalk abscheiden.

Das Methylamin ist ein Gas, welches wenige Grade unter 0 flüssig wird, es ist brennbar und besitzt einen stark ammoniakalischen Geruch. Es ist das löslichste aller bekannten Gase. 1 Volum Wasser absorbirt davon bei 12.5^0 1153.7 Volume.

Durch Einwirkung von Brommethyl auf Methylamin entsteht Dimethylamin $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$, eine stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, die in Wasser und Alkohol löslich ist (Hofmann); zugleich bildet sich bei dieser Reaktion aber auch Trimethylamin $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$. Letztere Substanz lässt sich auch durch Einwirkung von Brommethyl auf Dimethylamin darstellen.

Aus dem Trimethylamin bildet sich durch weitere Einwirkung von Jodmethyl Tetramethylammoniumjodid $(CH_3)_4N.J$, dieses zerfällt bei der Behandlung mit Silberoxyd in Jodsilber und Tetramethylammoniumhydrat.

Beim Abdampfen einer Lösung vor Tetramethylammoniumhydrat im luftleeren Raum erhält man letzteres als zerfliessliche Krystallmasse.

Aethylamin $C_2H_7N = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. Das Aethylamin kann man durch Destillation von Kaliumäthylsulfat mit Kaliumcyanat oder durch Einwirkung von Jodäthyl auf Ammoniak darstellen, in letzterem Falle entstehen auch noch weitere Substitutionsprodukte, die man nach dem auf pag. 205 ff. beschriebenen Wege trennt.

Das Aethylamin ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 18.7^0 siedet und selbst durch die von einem Gemenge von festem Kohlensäureanhydrid und Aether hervorgebrachte Kälte noch nicht erstarrt. Es riecht ammoniakalisch und brennt mit wenig leuchtender Flamme. In Wasser, Alkohol und Aether ist es in allen Ver-

hältnissen löslich. Das Aethylamin treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus.

Auf das Diäthylamin, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, Triäthylamin $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$ und Tetramethylammoniumhydrat $\left.\begin{matrix} (C_2H_5)_4N \\ H \end{matrix}\right\} O$ gehen wir nicht näher ein und bemerken nur, dass sich das Triäthylamin auch durch trockene Destillation von Natriumäthylat mit Aethylcyanat bildet (Hofmann).

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O\right] + \left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = Na_2CO_3 + (C_2H_5)_3N$$

Natriumäthylat. Aethylcyanat. Natriumcarbonat. Triäthylamin.

Von weiteren in diese Reihe gehörigen Ammoniakderivaten ist noch das Butylamin $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ und das Amylamin $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ näher untersucht worden.

Wir stellen, um eine Uebersicht zu haben, in folgender Tabelle die hauptsächlichsten hierher gehörigen Ammoniakderivate zusammen.

Primäre Basen.

Namen.	Empirische Formeln.	Rationelle Formeln.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.
Methylamin	$C\,H_5\,N.$	$\left.\begin{matrix} C\,H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	—	einige Grade unter 0^0
Aethylamin	$C_2H_7\,N.$	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	0.696 bei 8^0.	$18^0.7^0$
Propylamin	$C_3H_9\,N.$	$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	—	—
Butylamin	$C_4H_{11}N.$	$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	—	69^0—70^0
Amylamin	$C_5H_{13}N.$	$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	0.750 bei 18^0	94^0
Caproylamin	$C_6H_{15}N.$	$\left.\begin{matrix} C_6H_{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	—	—
Oenanthylamin	$C_7H_{17}N.$	$\left.\begin{matrix} C_7H_{15} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	—	—

Namen.	Empirische Formeln.	Rationelle Formeln.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.
Caprylamin	$C_8H_{19}N.$	$\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	—	170°

Sekundäre Basen.

Namen.	Empirische Formeln.	Rationelle Formeln.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.
Dimethylamin	$C_2H_7N.$	$\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C\,H_3\\H\end{matrix}\right\}N.$	—	—
Methyläthylamin	$C_2H_9N.$	$\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$	—	—
Diäthylamin	$C_4H_{11}N.$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$	—	57.5
Diamylamin	$C_{10}H_{23}N.$	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N.$	—	170°
Aethylcaprylamin	$C_{10}H_{23}N.$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_8H_{17}\\H\end{matrix}\right\}N.$	—	—

Tertiäre Basen.

Namen.	Empirische Formeln.	Rationelle Formeln.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.
Trimethylamin	$C_3H_9N.$	$\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C\,H_3\\C\,H_3\end{matrix}\right\}N.$	—	4—5°
Triäthylamin	$C_6H_{15}N.$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$	—	91°
Methyläthylamylamin. . .	$C_8H_{19}N.$	$\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N.$	—	135°
Diäthylamylamin	$C_9H_{21}N.$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N.$	—	154°
Triamylamin.	$C_{15}H_{33}N.$	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N.$	—	257°
Tricetylamin.	$C_{48}H_{99}N.$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{33}\\C_{18}H_{33}\\C_{18}H_{33}\end{matrix}\right\}N.$	—	—

Von den Basen der aromatischen Reihe ist es besonders das Anilin und das Toluidin, welche unsere Aufmerksamkeit auf einige Zeit fesseln müssen.

Das **Anilin, Phenylamin** $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ wurde von Unverdorben 1846 unter den Distillationsprdukten des Indigos entdeckt und als Krystallin beschrieben; Runge fand in Steinkohlentheeröl eine ölige Base, die er Kyanol nannte; Fritsche nannte das Produkt der trocknen Destillation der Anthranilsäure und dasjenige, welches er bei der Einwirkung des Kaliumhydrats auf Indigo erhielt Anilin.

Zinin beschrieb unter dem Namen Benzidam dann ein basisches Produkt, erhalten durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzol, und Hofmann wiess die Identität aller dieser Verbindungen unter einander durch den Versuch nach.

Das Anilin lässt sich auf sehr verschiedene Weise darstellen. Laurent hat es erhalten, indem er Phenylhydrat mehrere Wochen mit Ammoniak erhitzte.

$$\underset{\text{Phenylhydrat.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Ammoniak.}}{H_3N} = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.H_2N} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Aus der Anthranilsäure, die man durch Kochen von Indigo mit Kaliumhydrat erhält, bildet sich das Anilin nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Anthranilsäure.}}{C_7H_7NO_2} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N}$$

Aus dem Isatin, einem Oxydationsprodukt des Indigos, erhält man Anilin beim Erhitzen desselben mit kaustischem Natriumhydrat (Hofmann).

$$\underset{\text{Isatin.}}{C_8H_5NO_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat}}{4KHO} = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{2K_2CO_3} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Alle diese Methoden zur Darstellung des Anilins sind zwar theoretisch von hohem Interesse, für die Zwecke der Technik aber nicht anwendbar.

Im grossen Maassstabe stellt man das Anilin aus Benzol dar.

Dieses wird in Nitrobenzol verwandelt und letzteres liefert bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff Anilin.

$$\underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5(NO_2)} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_6} = \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.H_2N}$$

Das Anilin ist eine bewegliche, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von bitterem Geschmack und unangenehmem Geruch, die an der Luft braun wird. Sein spec. Gewicht beträgt bei 0° 1.0361. Es siedet bei 184°.8.

Das Anilin ist in Wasser wenig löslich, dagegen mit Alkohol. Aether, flüchtigen und fetten Oelen in allen Verhältnissen mischbar: es ist auf Lakmuspapier ohne Einwirkung.

Eine sehr gute Reaktion auf Anilin ist Chlorkalk. Fügt man einige Tropfen Chlorkalklösung zu der Base, so entsteht eine (nicht lange anhaltende) violette Färbung.

Die Lösungen der Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anilin erhält man Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure) (Hofmann). Mit salpetriger Säure behandelt geht es unter Stickstoffentwickelung in Phenylalkohol über.

Leitet man einen Chlorstrom in Anilin, so wird viel Wasser frei und das Produkt ist eine schwarze Masse. Man kann also auf diesem Wege die Chlorsubstitutionsprodukte des Anilins nicht erhalten.

Hofmann hat dieselben durch Destillation der gechlorten Derivate des Isatins mit Kaliumhydrat erhalten.

$$\underset{\text{Monochlorisatin.}}{C_8H_4ClNO_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{4KHO} = \underset{\text{Monochloranilin.}}{C_6H_6ClN} + \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{2K_2CO_3} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} \text{ etc.}$$

Auf diese Weise wurden drei Verbindungen:

das Monochloranilin . . . . $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

das Dichloranilin. . . . . . $\left.\begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

das Trichloranilin . . . . . $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

erhalten. Es ist erwähnenswerth, dass der basische Charakter des Anilins durch Einführung des elektro-negativen Chlors an Stelle des elektro-positiven Wasserstoffs immer mehr verwischt wird. Das Trichloranilin ist ein ganz neutraler Körper, der sich weder mit Säuren noch mit Basen vereinigt.

Jod löst sich mit brauner Farbe in Anilin, es bildet sich Jodwasserstoffsäure und diese tritt mit dem Anilin und mit dem Jodanilin C_6H_6JN zusammen. Letzterer Körper ist fest und krystallisirt in farblosen Nadeln.

Behandelt man Anilin mit Kaliumchlorat und Salzsäure, so entsteht neben Ammoniak Chloranil $C_6Cl_4O_2$.

Trockenes Anilin absorbirt Chlorcyangas unter Erwärmung. Es bildet sich das chlorwasserstoffsaure Salz einer von Hofmann Melanilin genannten Base:

$$\underset{\text{Anilin.}}{2C_6H_7N} + \underset{\text{Chlorcyan.}}{CNCl} = \underset{\text{Melanilinchlorhydrat.}}{C_{13}H_{13}N_3,HCl.}$$

Bei dieser Reaktion entzieht das Chlor des Chlorcyans einem Anilinmolekül ein Atom Wasserstoff und das Cyan, welches für diesen Wasserstoff eintritt, verbindet ein Molekül Anilin mit einem Molekül des Substitutionsproduktes.

$$\underset{\text{2 Moleküle Anilin.}}{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2} \qquad \underset{\text{Melanilin.}}{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ HCy\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2}$$

Nach Cahours und Cloez entsteht gecyantes Anilin, Cyanilid, wenn man in eine kalte ätherische Anilinlösung Chlorcyan einleitet.

$$\underset{\text{Anilin.}}{2C_6H_7N} + \underset{\text{Chlorcyan.}}{CNCl} = \underset{\text{Anilinchlorhydrat.}}{C_6H_7N.HCl} + \underset{\text{Cyanilid.}}{C_6H_6(CN)N}$$

Das Anilinsalz fällt aus, während das im Aether in Lösung befindliche Cyanilid nach dem Verdampfen desselben als röthliche Masse zurückbleibt.

Leitet man nach Griess in eine alkoholische Anilinlösung einen Strom salpetriger Säure, so entsteht Wasser indem der Stickstoff der salpetrigen Säure in zwei Molekülen Anilin an die Stelle von 3H tritt, und diese so zusammenhält. Die hier entstehende Base heisst Diazomadidobenzol (Griess) oder Azodianilin.

$$\underset{\text{2 Moleküle Anilin}}{\begin{matrix}(C_6H_5)'\}N\\ H_2\\ H_2\\ (C_6H_5)\end{matrix}\Big\}N} + \underset{\text{Salpetrige Säure.}}{HNO_2} = \underset{\text{Azodianilin.}}{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)'\\ N'''\\ H\\ (C_6H_5)'\end{matrix}\right\}N_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

Das Azodianilin ist eine schwache, in goldgelben Blättchen krystallisirende Base.

Durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselbe erhält man das Diazodianilin.

$$C_{12}H_8N_4 = \left.\begin{matrix}(C_6H_4N)'''\\ (C_6H_4N)'''\end{matrix}\right\}N_2.$$

Letzteres ist ein weissgelber Niederschlag, der beim Erhitzen mit Heftigkeit explodirt.

Das **Nitranilin** $\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$ wird dargestellt, indem man einen Strom von Schwefelwasserstoff durch eine alkalische, ammoniakalische Dinitrobenzollösung leitet.

$$\underset{\text{Dinitrobenzol.}}{C_6H_4(NO_2)_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3H_2S} = \underset{\text{Nitranilin.}}{C_6H_4(NO_2)H_2N} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underset{\text{Schwefel.}}{3S}$$

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Nitranilin bildet lange, gelbe Nadeln, welche bei 108° schmelzen und bei 285° sieden.

Es ist wenig in kaltem Wasser löslich, mehr in Alkohol und Aether und ist eine schwache Base.

Neben diesem Nitranilin giebt es noch eine isomere Modification desselben (Arppe).

Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Anilin erhielt Hofmann das bromwasserstoffsaure Aethylanilin.

$$\underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Aethylbromid}}{(C_2H_5)'Br} = \underset{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylanilin}}{\left.\begin{matrix} (C_6H_5)' \\ (C_2H_5)' \\ H \end{matrix}\right\}NHBr}$$

Durch weitere Einwirkung von Bromäthyl auf das Produkt entsteht bromwasserstoffsaures Diäthylanilin $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}N$ und dieses liefert, wenn man es mit Jodäthyl mehrere Stunden auf 100° erhitzt, das Jodid des Triäthylphenylammoniums $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)' \\ (C_2H_5)' \\ (C_2H_5)' \\ (C_2H_5)' \end{matrix}\right\}N$.

Toluidin $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$. Das Toluidin wurde 1845 von Hofmann und Muspratt durch Reduktion des Nitrotoluols mit Ammoniumsulfhydrat dargestellt. Man kann zu seiner Bereitung ebensogut das Nitrotoluol durch Eisen und Essigsäure reduciren.

Das Toluidin ist fest und schwerer als Wasser; es krystallisirt aus seiner Lösung in schwachem Alkohol in grossen Blättern. Es schmilzt bei 40° und siedet bei 198°. Es ist in Alkohol sehr löslich und selbst nicht unlöslich in Wasser.

Das Toluidin ist eine starke Base. Die Toluidinsalze krystallisiren gut. In Berührung mit Luft röthen sie sich.

Das Toluidin ist in seinem Verhalten dem Anilin sehr ähnlich, wir wollen daher nichts weiter zu seiner Characteristik sagen.

Es kommt fast immer mit reinem Anilin gemengt im Handel vor und spielt, wie wir sehen werden, bei der Fabrikation der sogenannten Anilinfarben eine nothwendige und wichtige Rolle.

Von in diese Gruppe gehörigen Basen erwähnen wir noch das Cumidin $C_9H_{13}N$, welches aus dem Nitrocumol $C_9H_{11}NO_2$ entsteht, gerade wie das Anilin aus dem Nitrobenzol. Es ist eine blassgelbe Flüssigkeit, von einem spec. Gewicht von 0.953, welche bei 225° siedet und sich mit Säure leicht zu krystallisirbaren Salzen vereinigt.

In ähnlicher Weise stellt man aus dem Nitrocymol $C_{10}H_{13}NO_2$, das Cymidin $C_{10}H_{15}N$ und aus dem Nitroxylol das Xylidin $C_8H_{11}N$ dar.

Farbammoniake.

Man erhält durch Einwirkung verschiedener Reagentien auf ein Gemenge von Anilin und Toluidin sehr schön gefärbte Derivate, welche als die sogenannten Anilinfarben in den Handel kommen.

Die für die Geschichte der Anilinfarben wichtigste Reaktion verdanken wir Hofmann, der durch Einwirkung des Chlorkohlenstoffs auf Anilin ein prachtvoll roth gefärbtes Produkt erhielt, welches sich später mit dem auf anderem Wege dargestellten Fuchsin als identisch erwies, das man durch Einwirkung von Quecksilberchlorid, Arsensäure etc. auf Anilin erhielt.

Hofmann hat ferner gezeigt, dass reines Anilin allein keine Farbe zu erzeugen im Stande ist, dass sich nur aus einem Gemenge von Anilin und Toluidin diese rothen Farben bilden, welche er als Salze einer im freien Zustande farblosen Base erkannte, der er den Namen Rosanilin beilegte.

Das **Rosanilin** (**Anilinroth, Azalein, Fuchsin, Magenta**) wird in der Technik im grossartigsten Maassstabe dargestellt, indem man Anilinöl mit Zinnchlorid, oder Mercuronitrat, oder Arsensäure etc. erhitzt. Letztere Methode ist wohl die am häufigsten angewandte. Die durch diese Processe erhaltenen Rohprodukte sind schwarzrothe Massen mit grünem metallischem Glanze. Diese werden durch verschiedene Methoden gereinigt und in krystallisirte, meist salzsaure oder essigsaure Salze umgewandelt, deren Lösungen man zum Färben anwendet.

Das Rosanilin hat die Formel $C_{20}H_{19}N_3$; man erhält es im freien Zustande am leichtesten, wenn man Ammoniak zu einer heiss gesät-

tigten Lösung des Acetats setzt. Die Base scheidet sich alsdann zum Theil direkt als röthlicher krystallinischer Niederschlag ab, während die heiss filtrirte Lösung einen anderen Theil als völlig weisse Krystalle von der Formel $C_{20}H_{19}N_3 H_2O$ absetzen lässt.

Das krystallisirte Rosanilin ist wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol und leicht in Aether, an der Luft röthet es sich schnell.

Zur Bildung des Rosanilins treten zwei Moleküle Toluidin und ein Molekül Anilin unter Austritt von drei Molekülen Wasserstoff zusammen. In demselben lassen sich drei Wasserstoffatome durch einatomige Alkoholradikale vertreten.

Seine Constitution lässt es als Phenylenditolylentriamin auffasen:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ C_7H_6'' \\ C_7H_6'' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$$

und wird seine Entstehung durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$\underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} + 2\underset{\text{Toluidin.}}{\left(\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)} = \underset{\text{Wasserstoff.}}{3H_2} + \underset{\text{Rosanilin.}}{\left.\begin{matrix} C_6''H_4 \\ C_7''H_6 \\ C_7''H_6 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3}$$

Wie schon bemerkt, können die einatomigen Radikale der gewöhnlichen Alkohole in das Rosanilin eingeführt werden. Sie entstehen, indem man das Jodid des Alkoholradikals mit einem Rosanilinsalz digerirt (Hofmann) z. B.:

$$\underset{\text{Rosanilin.}}{(C_6H_4)(C_7H_6)_2N_3H_3} + \underset{\text{Aethyljodid.}}{3(C_2H_5.J)} = \underset{\text{Triäthylrosanilin.}}{(C_6H_4)(C_7H_6)_2N_3(C_2H_5)_3} + \underset{\text{Jodwasserstoff.}}{3HJ.}$$

Das hierbei entstehende Produkt findet als prachtvoller Farbstoff unter dem Namen Hofmann's Violett vielfache Anwendung.

Sehr interessant sind auch die Phenylderivate des Rosanilins, welche durch Einwirkung von Anilin auf Rosanilin entstehen.

Es bilden sich, je nach der Menge des angewandten Anilins und der Dauer der Einwirkung, Phenylrosanilin, Diphenylrosanilin, Triphenylrosanilin.

Letzteres ist die Base des Anilinblau und wird gewöhnlich dargestellt, indem salzsaures Rosanilin mit Anilin, unter Zusatz von essigsaurem Natron, in einem mit aufsteigendem Rohr versehenen Apparat auf 180⁰ erhitzt und das Produkt, wenn die gewünschte

eingetreten ist, in Salzsäure giesst. Aus dem Salzsäuresalz lässt sich nach Hofmann die Base darstellen, indem man eine concentrirte Lösung desselben in alkoholischem Ammoniak mit Wasser fällt.

Es ist eine weisse, undeutlich krystallisirte Masse, welche bei 100° ohne Gewichtsverlust schmilzt und sich leicht in Alkohol und Aether löst. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3.H_2O$ ausgedrückt.

Das Rosanilin nimmt unter dem Einfluss reducirender Substanzen direkt zwei Wasserstoffatome auf und geht in Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$ über.

Man stellt letztere Base dar, indem man eine salzsaure Lösung von Rosanilin mit Zink in Berührung bringt oder ein Rosanilinsalz mit Schwefelammonium digerirt.

Das Leukanilin wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak erhalten; es ist ein weisses, an der Luft schwach rosenroth werdendes Pulver, welches kaum löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser ist, sich in Alkohol leicht, in Aether wenig löst und durch Oxydationsmittel leicht wieder in Rosanilin übergeht.

Bei der fabrikmässigen Darstellung des Rosanilins bildet sich ein schwach basisches Harz, aus welchen Nicholson einen prachtvoll gelben Farbstoff isolirt hat, der nach Hofmann die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3$ besitzt und nach des letzteren Vorschlag Chrysanilin genannt wird.

Unter dem Namen Perkins' Violett, Mauvein, Anilinpurpur ist noch ein anderer durch Oxydation des Anilinöls mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure etc. erhaltener Farbstoff im Handel, dessen Base die Zusammensetzung $C_{27}H_{24}N_4$ hat, dessen Constitution noch nicht weiter bekannt ist, ebensowenig wie die der schönen unter dem Namen des Aldehydgrün etc. bekannten Farben.

Der Raum dieses Buches verbietet eine noch eingehendere Betrachtung.

Anhang.

Pseudoamylamin. Durch Destillation des Cyanäthers des Pseudoamylalkohols mit Kaliumhydrat hat Wurtz das Pseudoamylamin erhalten. Diese Base spaltet sich nicht, wie man es unter Bezugnahme

auf die Eigenschaften der Pseudoalkohole erwarten sollte, in Ammoniak und Amylen. Wurtz erklärt diese Thatsache folgendermaassen: Die Formel des Pseudoamylalkohols ist:

$$\left.\begin{matrix}[H.H_{10}C_5]' \\ H\end{matrix}\right\} O \text{ und die des Pseudoamylamins } \left.\begin{matrix}(H.H_{10}C_5)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N,$$

in der ersteren Verbindung ist das Pseudoamyl mit dem Sauerstoff, in der anderen mit dem Stickstoff nur mit Hülfe des Kohlenstoffs verbunden.

Zerfällt der Pseudoamylalkohol unter Bildung von Wasser und Amylen, so verlässt der Sauerstoff den Kohlenstoff, um mit dem Wasserstoff in Verbindung zu treten.

Damit aber das Pseudoamylamin in Ammoniak und Amylen zerfallen könne, muss der Stickstoff den Kohlenstoff verlassen und mit dem Wasserstoff in Verbindung treten. Letzteres findet aber nicht statt, da der Kohlenstoff zum Stickstoff eine grössere Affinität als zum Sauerstoff hat.

Ist dem in der That so, so muss sich bei der Zersetzung des Pseudoamylamins, wenn man nämlich seine Dämpfe über rothglühenden Baryt leitet, ein Cyanid bilden.

Wurtz hat beobachtet, dass sich unter diesen Verhältnissen wirklich Bariumcyanid bildet.

Obgleich die Unterschiede, welche das Pseudoamylamin von dem Amylamin trennen, nicht so scharf hervortreten, kann man dennoch beide Basen nur als isomer betrachten.

Amine, die sich von den zweiatomigen Alkoholen ableiten lassen.

Ein zweiatomiger Alkohol $\left.\begin{matrix}R'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$ kann die einatomige Gruppe HO verlieren; der Rest $\left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\} O$ hat alsdann das Bestreben, sich entweder unter Wiederaufnahme von HO oder von einem anderen einatomigen Radikal zu sättigen, er ist einatomig und kann ein-, zwei-, drei-, viermal die Stelle von 1, 2, 3, 4 Atomen Wasserstoff in Ammonium NH_4 und ein-, zwei-, dreimal im Ammoniak NH_3 eintreten.

Ein zweiatomiger Alkohol kann auch zweimal den Rest HO verlieren, wo alsdann ein zweiatomiges Radikal R'' zurückbleibt. Letzteres lässt sich in dem condensirten Ammoniak- oder Ammoniumtypus

für ein-. zwei-, drei-, viermal H_2 substituiren, daher die Diamine und Diammonium.

Man könnte auch noch das Vorkommen von Körpern sich erklären, welche durch Substitution von R'' für H_2 in den einfachen Typen entstanden sind, man hat derartige Körper aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen.

Von den zweiatomigen Alkoholen abgeleitete Monamine. — Darstellung. Diese Verbindungen sind von Wurtz zuerst dargestellt worden; man kann sich zum Zwecke ihrer Bereitung zweier Methothoden bedienen.

Erste Methode. Man mischt das Anhydrid eines Glycols innig mit einer Ammoniaklösung; die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, indem sich das Anhydrid des Glycols direkt mit dem Ammoniak verbindet. Sättigt man die gebildete Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und trennt die Chloride vermittelst fractionirter Krystallisation, so erhält man Produkte, deren empirische Formeln:

$$R''O,NH_3;(R''O)_2,NH_3;(R''O)_3,NH_3$$

sind.

Die rationellen Formeln dieser Körper sind folgende:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'_2\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'_3\right\}N$$

und man ersieht aus denselben, dass es primäre, sekundäre und tertiäre Monamine sind, welche der Substitution des Restes $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O$ für Wasserstoff ihre Entstehung verdanken.

Zweite Methode. Man lässt das Chlorhydrin eines Glycols auf Ammoniak, und das gebildete Ammoniakderivat von neuem auf das Chlorhydrin einwirken und so fort, gerade wie in dem von Hofmann zur Darstellung der Monamine der einatomigen Alkohole vorgeschlagenen Verfahren.

$$\underset{\text{Glycolchlorhydrin.}}{\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O \atop Cl} + \underset{\text{Ammoniak.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Chlorhydrat eines von einem Glycol abgeleiteten Monamins.}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HCl}$$

Lässt man auf ein tertiäres Monamin entweder Chlorhydrin oder das Anhydrid eines Glycols einwirken, so erhält man eine Verbindung, deren empirische Formel $(R''O)_4.NH_3$ ist; dieser Körper kann

einen weiteren von der Formel $(R''O)_5.NH_3$ bilden, dann noch einen anderen $(R''O)_6.NH_3$, ferner $(R''O)_7.NH_3$ und so fort.

Die Constitution dieser verschiedenen Verbindungen lässt sich unter der Annahme erklären, dass sich die darin an Stelle des Wasserstoffs befindlichen Reste nicht aus einem einfachen, sondern aus einem condensirten Glycol herleiten lassen. So würde beispielsweise die rationelle Formel des Ammoniaks $(R''O)_4.NH_3$ folgende sein:

$$\left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H\end{array}\right\}O_2\right)'\end{array}\right\}N.$$

in welcher das dritte Wasserstoffatom durch den Rest $\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H\end{array}\right\}O_2$ substituirt ist, welcher unter Austritt von Wasser von dem condensirten Glycol $\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H_2\end{array}\right\}O_3$ herstammt.

Die Verbindung $(RO)_5.NH_3$ würde die Formel:

$$\left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H\end{array}\right\}O_2\right)'\\\left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H\end{array}\right\}O_2\right)'\end{array}\right\}N, \text{ oder die Formel } \left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)\\\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)\\\left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\R''\\H\end{array}\right\}O_3\right)\end{array}\right\}N$$

besitzen.

In der ersten dieser Formeln denkt man sich zwei H durch den Rest R''_2HO_2 eines zweimal condensirten Glycols $\left.\begin{array}{l}R''_2\\H_2\end{array}\right\}O_3$ ersetzt. In der zweiten nimmt man an, dass zwei H durch den Rest $R''HO$ eines einfachen Glycols ersetzt sind, während das dritte H durch den Rest R''_3HO_3 eines dreimal condensirten Glycols $R''H_2O_4$ ersetzt sind. Eine engere Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln würde gegenwärtig sehr schwierig sein.

Die Derivate, welche das Radikal des Glycols noch öfter enthalten, würden in ihrer Constitution durch ähnliche Formeln versinnbildlicht.

Die folgenden Gleichungen zeigen, wie die in Frage stehende

Körper sowohl aus den Anhydriden der zweiatomigen Alkohole als aus ihren Chlorhydrinen entstehen.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\end{matrix}\right\}N + R''O = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}O_2\right)'\end{matrix}\right\}N$$

Tertiäres, dreimal den Rest eines einfachen Glycols enthaltendes Monamin. — Anhydrid eines Glycols. — Tertiäres Monamin, welches zweimal den Rest eines einfachen und einmal denjenigen eines zweimal condensirten Glycols enthält.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\end{matrix}\right\}N + R''\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\end{matrix}\right\}N.HCl$$

Tertiäres, dreimal den Rest eines einfachen Glycols enthaltenden Monamin. — Chlorhydrin eines Glycols. — Chlorhydrat eines tertiären Monamins, welches dreimal den Rest eines einfachen und zweimal den eines zweimal condensirten Glycols enthält.

Eigenschaften. Die Eigenschaften der verschiedenen Ammoniake, deren Zusammensetzung soeben betrachtet wurde, sind wenig bekannt, mit Ausnahme einer einzigen, fundamentalen: die einatomigen Reste, welche für H eintreten, enthalten stets ein Atom typischen Wasserstoffs. Es wird hieraus ersichtlich, dass das Produkt, unabhängig von der Zahl dieser Reste, drei Atome typischen Wasserstoffs enthält, welche durch einatomige Alkoholradikale vertretbar sind.

Es möchte vielleicht gelingen diese Körper darzustellen, nicht durch Einwirkung der Anhydride der Glycole auf Ammoniak, sondern durch die Einwirkung derselben auf die Monamine der verschiedenen Grade, welche Derivate der einatomigen Alkohole sind.

$$R''O + \left.\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Anhydrid eines Glycols. — Primäres Monamin. — Primäres, von einem Alkohol und Glycol ableitbares Monamin.

Wurtz hat in der That constatirt, dass sich das Anilin mit dem Aethylenoxyd verbindet; er hat die Produkte der Reaktion nicht weiter untersucht.

Ein anderes Kennzeichen dieser Basen ist das, dass sie sauerstoffhaltig sind, nicht bloss im isolirten Zustande, wie die von den einatomigen Alkoholen abgeleiteten quaternären Ammoniumhydrate, sondern auch als chlor-, brom- und jodwasserstoffsaure Salze.

Dieses Kennzeichen nähert sie den sauerstoffhaltigen Alkaloiden, die wir später näher besprechen wollen, welche fertig gebildet in den Pflanzen vorkommen.

Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass die natürlichen Alkaloide in diese Gruppe gehören und dass man einmal im Stande sein wird, ihre Synthese zu realisiren.

Die Nomenclatur der in Rede stehenden zusammengesetzten Ammoniake ist bis jetzt noch nicht in befriedigender Weise hergestellt.

Von zweiatomigen Alkoholen abgeleitete Diamine. — Darstellung. Man erhält diese Körper, indem man Ammoniak auf die Bromide der zweiatomigen Kohlenwasserstoffradikale einwirken lässt. Die Art ihrer Darstellung ist demnach ganz derjenigen ähnlich, welche man zur Darstellung der Monamine einschlägt, indem man den einfachen Aether eines einatomigen Alkohols auf Ammoniak einwirken lässt.

$$C_2H_4''Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2.Br_2$$

Aethylenbromid. Ammoniak. Aethylendiammoniumbromid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 + C_2H_4''Br_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2.Br_2$$

Aethylendiamin. Aethylenbromid. Diäthylendiammoniumbromid.

Eigenschaften. — 1) Diese Ammoniake verbinden sich leicht mit einem Molekül Wasser indem Hydrate entstehen, welche durch die Hitze wieder zersetzt werden.

2) Die primären Diamine geben bei der Behandlung mit salpetriger Säure Stickstoff, Wasser und das Anhydrid des Glycols, dessen Radikal sie enthalten.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}NO'\\H\end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right) + C_2H_4 \ldots$$

Aethylendiamin. Salpetrige Säure. Stickstoff. Wasser. Aethy[...]oxy[...]

3) In denjenigen Basen, welche noch typischen Wasserstoff enthalten, lässt sich dieser durch Aethyl, Methyl oder irgend ein anderes einatomiges Radikal ersetzen. Indessen scheint es, dass jedesmal zwei Atome zugleich durch zwei Moleküle eines Radikals ersetzt werden, und dass die Substitution bloss eines einzigen Wasserstoffatoms nicht gelingt.

So kennt man beispielsweise das Diäthyldiäthylendiamin $\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2$, während das Monäthyldiäthylendiamin $\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ (C_2H_5)H \end{matrix}\right\} N_2$ nicht bekannt ist.

Die Darstellung des letzteren Körpers oder eines ihm analogen wird aber gewiss auch gelingen.

4) Bei ihrer Verbindung mit Säuren bilden diese Ammoniake Diammoniumsalze; diese Derivate sind zweiatomig.

Beispiel:

$$[H_6(C_2H_4'')N_2]''J_2$$

Aethylendiammonium-jodid

$$[H_4(C_2H_4'')_2N_2]J_2$$

Diäthylendiammonium-jodid.

Nomenclatur. Je nachdem man die freien Körper auf den Typus Ammoniak und die verbundenen auf den Ammoniumtypus bezieht, nennt man sie Diamine oder Diammonium. Vor diese Bezeichnung kommen die Namen der für H_2 eingetretenen zweiatomigen Radikale, die selbst wieder, je nach der Zahl in welcher sie vorhanden sind, mit den Vorsilben Di-, Tri- etc. versehen sind.

So spricht man beispielsweise von dem Aethylendiamin, Diäthylendiamin, Tetraethylendiammoniumhydrat etc.

Polyamine, welche sich von zweiatomigen Alkoholen ableiten lassen. Die Bildung der eben erwähnten Diamine erklärt sich leicht. Ersetzt man in zwei Molekülen Ammoniak H_2 durch ein untheilbares zweiatomiges Radikal und sind die beiden H jedes von dem anderen Molekül genommen, so sind diese beiden Moleküle zu einem einzigen verbunden.

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{l}H\\H\\R''\\H\\H\end{array}\right\}N_2$$
$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$$

Macht man einmal diese Annahme, so lässt sich auch leicht einsehen, dass drei, vier... *n* Ammoniakmoleküle durch Vermittlung eines zweiatomigen Radikals zusammengehalten werden, in welchem Falle alsdann Triamine, Tetramin etc. entstehen würden.

$$\begin{array}{ll}\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N & \left.\begin{array}{l}H\\H\\R''\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N & \left.\begin{array}{l}H\\R''\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N & \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}N\end{array}$$

Tiamin.

$$\begin{array}{ll}\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N & \left.\begin{array}{l}H\\H\\R''\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N & \left.\begin{array}{l}H\\R''\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N & \left.\begin{array}{l}H\\R''\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N & \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}N\end{array}$$

Tetramin.

Die Bildung dieser Polyamine aus den Bromiden der zweiatomigen Alkoholradikale und Ammoniak lässt sich durch die allgemeine Gleichung:

$$nR''Br_2 + 2nNH_3 = (R''_nH_{2n+4}N_{n+1})_{n+1}Br_{n+1} + n-1NH_4Br$$

versinnlichen.

Macht man in dieser Gleichung $n=1$, was der einfachste Fall ist, so entstehen die Diamine. Wird $n=2$, so erhält man die Triamine und so fort.

Hofmann hat durch den Versuch festgestellt, dass diese Auffassung in der Aethylenreihe wirklich die richtige ist, denn bei der Einwirkung des Aethylenbromids auf Ammoniak entstehen ausser den in Frage stehenden Diaminen noch Diäthylendiammoniumtribromid $\left.\begin{array}{r}(C_2H_4)''_2\\H_8\end{array}\right\}N_3.Br_3$ u. Triäthylen-triammonium-tribromid $\left.\begin{array}{r}(C_2H_4'')_3\\H_6\end{array}\right\}N_3.Br_3$

Zusammengesetzte Ammoniake, welche sich von dreiatomigen Alkoholen ableiten lassen.

Derartige Basen sind bis jetzt nur sehr wenig untersucht. Theoretisch lässt sich annehmen, dass ihre Zahl sehr bedeutend ist; allein ihre Trennung ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Ein Glycerin $\left.\begin{matrix}R'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ giebt unter ein-, zwei- oder dreimaligem Verlust von HO die Reste $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)'$ $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\H\end{matrix}\right\}O\right)''$ und R'''. Der erste dieser Reste muss ein-, zwei- oder dreimal an die Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak eintreten können, ausserdem muss er für den Wasserstoff der von dem Glycerin durch Elimination von HO oder 2HO abgeleiteten ein- oder zweiatomigen Reste eintreten können.

Der zweiatomige Rest $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\H\end{matrix}\right\}O\right)$ tritt ein-, zwei- oder dreimal für H_2 in den condensirten Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ ein, wobei ein Diamin entsteht. Ausserdem kann dieser Rest, wie die Radikale der Glycole, Triamine, Tetramine..... etc. bilden. Auch kann er für den Wasserstoff der zweiatomigen Radikale, welche durch Elimination von zwei HO aus den Polyglycerinen entstehen, eintreten.

Das Radikal R''' kann im Typus Triammoniak ein-, zwei-, drei- oder viermal für H_3 eintreten.

Es ist gleichfalls klar, dass aus diesem Radikal Polyamine entstehen können, deren Condensationsgrad höher als drei ist.

Endlich lassen sich aus den Polyglycerinen, welche mehr als drei Atome typischen Wasserstoffs enthalten, Reste von einem die Zahl drei überschreitenden Atomigkeit ableiten, die selbst in das Ammoniak für Wasserstoff unter Bildung von Polyaminen eintreten können.

Von allen diesen möglichen Verbindungen sind nur zwei bekannt: das Glyceramin $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, welches Berthelot durch Erhitzen des Monochlorhydrins*) des Glycerins mit Ammoniak er-

*) Berthelot hat nicht Monochlorhydrin, sondern Dichlorhydrin auf Ammoniak einwirken lassen. Es lässt sich aber annehmen, dass bei einer ersten Phase der Reaktion das Ammoniak das Dichlorhydrin durch unvollständige Verseifung in Monochlorhydrin umgewandelt hat.

halten hat, und ein Triamin, das **Lautemann** darstellte, indem er Pikrinsäure (dreifach nitrirtes Phenol) mittelst Jodwasserstoffsäure reducirte.

$$C_6H_3(NO_2)_3O + 23\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\Big) = \left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\} N_3.J_3 + 7\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$$

Pikrinsäure. — Jodwasserstoffsäure. — Jodwasserstoffsaures Salz der neuen Base — Wasser.

$$+ 10\left(\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Big)$$

Jod.

Zusammengesetzte Ammoniake, welche sich von Alkoholen ableiten lassen, deren Atomigkeit höher als die Zahl drei ist.

Bringt man die, für die zwei- und dreiatomigen Alkohole angestellten Betrachtungen auf die höheren in Anwendung, so kann man sich einen Begriff von der grossen Anzahl von Ammoniakderivaten machen, welche entstehen können.

Die Polyamine dieser Gruppe sind nur wenig bekannt. Dargestellt wurde nur eine Base, welche das Radikal C^{IV} enthält, das Guanidin $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$ (siehe weiter Guanin, Xanthin, Hypoxanthin) und eine, in welcher das Radikal $C_{10}H_4$ auftritt, ein Radikal, welches durch Austritt von H_4 aus dem Naphtalin entsteht. Letztere Base wurde durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf viermal nitrirtes Naphtalin dargestellt.

Das Guanidin hat **Hofmann** durch die Einwirkung von Chlorpikrin auf Ammoniak erhalten:

$$CCl_3NO_2 + 3H_3N = CH_5N_3,HCl + 2HCl + HNO_2$$

Chlorpikrin. — Ammoniak. — Chlorwasserstoffsaures Guanidin. — Chlorwasserstoff. — Salpetrige Säure.

Da bei dieser Reaktion die salpetrige Säure mit dem überschüssigen Ammoniak die bekannte Reaktion:

$$HNO_2 + H_3N = 2H_2O + 2N$$

eingeht, hat **Hofmann** anstatt des Chlorpikrins, um die Stickstoffentwickelung zu vermeiden, das Orthokohlensäure-Aethyl angewandt,

welches sich durch die Einwirkung des Ammoniaks gleichfalls in Guanidin verwandelt:

$$C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = 4\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}C^{IV}\\H_5\end{matrix}\Big\}N_3$$

Orthokohlensäure-Aethyl. Ammoniak. Alkohol. Guanidin.

Phosphor-, Arsen-, Antimonbasen.

Die zur Gruppe des Stickstoffs gehörigen Elemente Phosphor, Arsen und Antimon können an dessen Stelle treten. Es können also Basen entstehen, die denjenigen analog sind, welche wir im Vorhergehenden betrachtet haben, in denen der Stickstoff durch einen der drei anderen Körper ersetzt sein würde.

Man kennt auch wirklich derartige Verbindungen, wenn es auch bis jetzt noch nicht gelungen ist primäre und sekundäre Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen darzustellen.

Darstellung der Phosphor- und Arsenbasen. Zur Darstellung der tertiären Basen giebt es zwei Methoden:

Erste Methode. Man lässt einen Brom- oder Jodwasserstoffsäureäther auf ein Phosphid oder Arsenid einwirken.

$$\left.\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right\}P + 3\left(\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\Big) = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P + 3\left(\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}\Big)$$

Kalium-phosphid. Jodäthyl. Triäthyl-phosphin. Kalium-jodid.

Diese Methode ist zur Darstellung der Arsenbasen sehr vortheilhaft, weniger angenehm zur Bereitung der Phosphorbasen, in Folge der Schwierigkeiten, welche die Darstellung der metallischen Phosphide bieten.

Zweite Methode. Man lässt Phosphor- oder Arsentrichlorid auf die Zinkverbindungen der Alkoholradikale einwirken.

$$3\left[\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Zn''\end{matrix}\right\}\Big] + 2PCl_3 = 2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P\right] + 3Zn''Cl_2$$

Zinkäthyl. Phosphor-chlorid. Triäthyl-phosphin. Zink-chlorid.

Diese Reaktionen gehen im Allgemeinen gut von Statten. Man muss zur Vorsicht gut abkühlen und die Reaktionen, welche mit grosser Heftigkeit vor sich gehen, möglichst verlangsamen.

Die zweite Methode ist sicherer und bequemer als die erste, hat aber den Nachtheil, dass sie weniger allgemein als die erste ist, da es noch nicht gelungen ist, die Zinkverbindungen aller Alkoholradikale darzustellen.

Darstellung der Antimonbasen. Diese Verbindungen erhält man durch Einwirkung der einfachen Aether der einatomigen Alkohole auf eine Verbindung des Antimons mit dem Zinn.

$$\left.\begin{matrix}Sn\\Sn\\Sn\end{matrix}\right\}Sb_2 + 6\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}Sn\\J_2\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sb\right)$$

Zinnantimon. Aethyljodid. Zinnjodid. Triäthylstibin.

Möglicherweise erhält man auch durch Behandlung der Zinkverbindungen der Alkoholradikale mit Antimontrichlorid dieselben Verbindungen.

Nomenclatur. Die Nomenclatur der Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen beruht auf denselben Principien wie die der eigentlichen Ammoniakderivate. In der Phosphorreihe ersetzt man die Endung -amin durch die Endung -phosphin. In der Arsenreihe tritt dafür die Bezeichnung -arsin ein; in der des Antimons ersetzt man dieselben durch -stibin.

So heissen beispielsweise die Verbindungen $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3As$ und $(C_2H_5)_3Sb$ Triäthylphosphin, Triäthylarsin und Triäthylstibin.

Die Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen, die dem Ammoniumtypus angehören, erhalten ebenfalls eine den Stickstoffverbindungen derselben Ordnung analoge Bezeichnungsweise, indem man die Endung -ammonium durch die Endungen -phosphonium, beziehungsweise -arsonium und stibium ersetzt. So spricht man von einem Teträthylphosphoniumhydrat, einem Tetramethylarsonium etc.

Eigenschaften der Phosphine. 1) Die verschiedenen Säuren verbinden sich mit den Phosphinen direkt, unter Bildung von tertiären Phosphoniumsalzen.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}P.Cl$$

Triäthylphosphin. Chlorwasserstoff. Triäthylphosphoniumchlorid.

2) Die Phosphine verbinden sich direkt mit den Jodiden der Alkoholradikale zu einem quarternären Phosphoniumjodid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P.J$$

Triäthylphosphin. Jodäthyl. Tetraethylphosphoniumjodid.

Diese Jodide liefern, mit Silberoxyd und Wasser behandelt, Jodsilber und das Hydrat des quaternären Phosphoniums, dessen Elemente sie enthalten.

3) Die tertiären Phosphine verbinden sich direkt bald mit zwei Atomen Chlor, Brom oder Jod, bald mit einem Atom Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur.

Unter diesen Verbindungen tritt besonders das Oxyd hervor, welches als basisches Anhydrid wohl ausgesprochene Salze liefert.

4) Die quaternären Phosphoniumverbindungen liefern bei der Destillation das Oxyd eines tertiären Phosphins und die Wasserstoffverbindung des in ihnen enthaltenen Radikals.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4P\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P.O + C_2H_6$$

Tetraethylphosphoniumhydrat. Triäthylphosphinoxyd. Aethylwasserstoff.

Eigenschaften der Arsine. 1) Die Arsine können sich unter keiner Bedingung mit Wasserstoffsäuren unter Bildung von Salzen vereinigen. Sie verhalten sich demnach in dieser Beziehung nicht wie wahre Ammoniake.

2) Die Arsine verbinden sich mit den Jodiden der Alkoholradikale zu quarternären Arsoniumjodiden, die bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser die ihnen entsprechenden Hydrate liefern. Diese Hydrate sind eben so starke Basen, als die ihnen in der Phosphor- oder Ammoniumreihe entsprechenden.

3) Die Arsine können sich ebenfalls mit zwei Atomen Chlor, Brom oder Jod oder mit einem Atom Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur vereinigen. Die Oxyde sind basische Anhydride, welche gut ausgesprochene Salze liefern.

4) Die Hydrate der quaternären Arsoniumverbindungen zersetzen sich bei der Destillation in der Art der Ammonium- und nicht in der Art der Phosphoniumkörper. Sie liefern Wasser, ein tertiäres Arsin und ein Kohlenwasserstoffradikal, welches in seiner Zusammen-

setzung von dem im Arsoniumhydrat enthaltenen Radikal um ein H verschieden ist.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4As\\ H\end{matrix}\right\}O = H_2O + (C_2H_5)_3As + C_2H_4$$

Tetraethylarsoniumhydrat. Wasser. Triäthylarsin. Aethylen.

Eigenschaften der Stibine. Die Stibine kommen in ihren Eigenschaften mit denen der Arsine überein. Es ist bis jetzt aber noch unbekannt, ob die quaternären Stibiumhydrate bei der Destillation analog den Phosphoniumhydraten oder den Ammoniumhydraten und den Arsoniumhydraten zerfallen.

Die Eigenschaften der alkoholischen Derivate des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons verbinden diese vielen Körper mit noch engeren Banden, als es die sind, welche sich durch das Studium ihrer mineralischen Verbindungen herausstellen. Alle diese Verbindungen können, durch Vereinigung mit vier einatomigen Alkoholradikalen, complexe Radikale liefern, deren Hydrate starke, dem Kaliumhydrat analoge Basen sind.

Ausserdem stellen sich in den dem Ammoniak analogen Verbindungen schrittweise Veränderungen in ihren Eigenschaften heraus, wie das bei jeder gut festgestellten Reihe der Fall ist.

Während das Ammoniak sich mit Heftigkeit mit allen Säuren zu vereinigen im Stande ist, hat der Phosphorwasserstoff diese Eigenschaft nur in Bezug auf die Brom- und Jodwasserstoffsäure, während der Arsen- und Antimonwasserstoff unter keinen Verhältnissen mit Säuren Verbindungen einzugehen fähig sind.

Während die tertiären Amine und Phosphine beide eine grosse Affinität für Säuren haben, sind die Arsine und Stibine in dieser Beziehung durchaus indifferent.

Es sei noch bemerkt, dass der bei den Stibinen, Arsinen und Phosphinen auffallende Charakter als zweiatomige Radikale sich bei den Aminen nicht bemerken lässt.

Die Phosphine nehmen, wie wir sehen, die Mitte zwischen den Aminen einerseits, andrerseits den Arsinen und Stibinen ein. Wie die Amine verbinden sie sich direkt mit Säuren, wie die Arsine und Stibine treten sie als zweiatomige Radikale auf.

Einwirkung der Bromwasserstoffäther der Glycole auf verschiedene Ammoniakderivate mit einatomigen Radikalen.

Diese Versuche sind von Hofmann in der Methylen- und Aethylenreihe angestellt worden. Wir führen hier die in der Aethylenreihe erhaltenen Resultate auf. Es ist übrigens nicht zu bezweifeln, dass man auch in den andern Reihen dieselben Resultate erhält.

Lässt man Aethylenbromid auf ein tertiäres Amin, Phosphin, Arsin oder Stibin einwirken, so erhält man nach Hofmann dem Typus Ammonium angehörige Bromide, welche durch Addition des Radikales C_2H_4Br (gebromtes Aethyl, Bromäthyl) zu dem angewandten Ammoniak entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \quad + \quad C_2H_4Br_2 \quad = \quad \left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br$$

Triäthylphosphin. — Aethylenbromid. — Triäthylbromäthylphosphoniumbromid.

Diese Salze enthalten das Brom in zwei verschiedenen Zuständen; bei ihrer Behandlung mit Silbernitrat fällt nur ein Atom Brom aus. —

Erhitzt man sie mit Silberoxyd und Wasser, so haben, je nach den Bedingungen unter welchen man arbeitet, die aber noch nicht ganz sicher festgestellt sind, zwei verschiedene Reaktionen stattgefunden.

Bald verlieren sie ein Atom Brom, welches als Bromwasserstoff austritt, während das andere durch HO ersetzt sind. Man erhält alsdann die Hydrate der Vinylammoniumhydrate, das heisst der Ammoniumderivate, in welchen das vierte Wasserstoffatom durch das Radikal Vinyl C_2H_3 ersetzt ist. Bald werden die beiden Bromatome durch HO ersetzt und man erhält das Hydrat eines Oxäthylammoniums, das heisst eines Ammoniums, in welchem das vierte Wasserstoffatom durch das Radikal Oxäthyl C_2H_5O ersetzt ist.

$$\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br \quad + \quad \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O \quad = \quad 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right) \quad + \quad \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}P\right]'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Triäthylbromäthylphosphoniumbromid. — Silberoxyd. — Silberbromid. — Triäthyl-vinyl-phosphoniumhydrat.

$$\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_4Br \end{matrix}\right\} P \Big] Br + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Triäthylbromäthylphosphoniumbromid. Silberoxyd. Wasser.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5O \end{matrix}\right\} O \Big]' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Silberbromid. Triäthyloxäthylphosphoniumhydrat.

Bei den von den Arsinen hergeleiteten Bromäthylbromiden geht die erstere Reaktion leichter von Statten als die zweite.

Bei der Behandlung der Bromäthylverbindungen mit nascirendem Wasserstoff tritt letzterer an die Stelle des Broms im Bromäthylradikal ein, indem sich die Teträthylverbindung zurückbildet.

$$\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_4Br \end{matrix}\right\} P \Big]' Br + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} P \Big]' Br$$

Triäthylbromäthylphosphoniumbromid. Wasserstoff. Bromwasserstoff. Tetraethylphosphoniumbromid.

Durch Behandlung der Oxäthylbasen mit Phosphorperbromid bildet man die Bromäthylverbindungen zurück.

$$\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5O \end{matrix}\right\} P \Big]' Br + PBr_5$$

Triäthyloxäthylphosphoniumbromid. Phosphorperbromid.

$$= PBr_3O + \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_4Br \end{matrix}\right\} P \Big]' Br + \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Phosphoroxybromid. Triäthylbromäthylphosphoniumbromid. Bromwasserstoff.

Die Bromäthylbromide, die man aus den Phosphinen, Arsinen nnd Stibinen darstellt, können sich mit einem neuen Molekül verschiedener tertiärer Ammoniake verbinden, indem Bromide zweiatomiger Alkohole entstehen:

$$\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_4Br \end{matrix}\right\} P \Big]' Br + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} P = \left[\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} P_2 \Big]'' Br_2$$

Triäthylbromäthylphosphoniumbromid. Triäthylphosphin. Aethylenhexäthyldiphosphoniumbromid.

Die von den Aminen abgeleiteten Bromäthylbromide verbinden sich nicht mit einem zweiten tertiären Ammoniakmolekül, diese Basen erhält man aber einfach durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäureäther auf die primären Diamine.

Auf diese Weise stellt man durch Einwirkung von Aethyljodid auf Aethylendiamin das Hexäthyläthylendiammoniumbromid dar, das dem Hexäthyläthylendiphosphonium entspricht.

Bei den verschiedenen von uns erwähnten Reaktionen verhalten sich die Bromide der zweiatomigen Kohlenwasserstoffradikale wie die einfach gebromten Bromide der einatomigen Radikale derselben Reihe. Das Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ wirkt wie das gebromte Aethylbromid $C_2H_4Br.Br$. Hofmann hat sich in der That überzeugt, dass man dieselben Resultate erhält, gleichgültig ob man gebromtes Aethylbromid oder ob man Aethylenbromid anwendet.

Nicht mehr dem Ammoniak- oder Ammoniumtypus angehörige Verbindungen des Arsens mit Alkoholradikalen.

Wir haben gesehen, das der Stickstoff, der Phosphor, das Arsen und das Antimon unter Vereinigung mit vier Alkoholradikalen complexe Verbindungen geben, welche wie einatomige Radikale auftreten und welche wir auf den Typus Ammonium NH_4 bezogen haben. Wir haben weiter gesehen, dass, wenn die Zahl der Alkoholradikale, welche zu den Verbindungen zusammengetreten sind, nicht grösser als drei ist, diese Verbindungen bald die Rolle eines Ammoniaks spielen, indem sie sich, wie dieses bei den Aminen und Phosphinen der Fall ist, direkt mit Säuren verbinden, bald als zusammengesetzte zweiatomige Radikale auftreten, indem sie sich mit Elementen verbinden, wie dieses bei den Phosphinen, Arsinen und Stibinen der Fall ist.

Hiernach sieht man ein, dass, wenn es möglich wäre, Verbindungen darzustellen, welche nur zwei oder ein Alkoholradikal enthielten, diese Verbindungen als drei- oder vieratomige Radikale auftreten müssten.

Verbindungen von dieser Beschaffenheit sind bis jetzt in der Stickstoff- und Antimonreihe noch nicht entdeckt worden, dagegen kennt man derartige in der Reihe des Phosphors und des Arsens. —

Besonders die Arsenverbindungen sind wohl charakterisirt und müssen einen Augenblick unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen.

Destillirt man ein Gemenge von Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumacetat, so erhält man ein rauchendes, unter dem Namen des Cadet'schen Oeles bekanntes Produkt.

Dieses enthält Arsendimethyl oder Kakodyl $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As$. Es wird, um seine Entzündung zu verhindern, in ein mit Kohlensäureanhydrid angefülltes Gefäss gebracht, mit ausgekochtem Wasser gewaschen, über Kaliumstückchen gestellt und destillirt.

Das Destillat giebt bei der Behandlung mit Quecksilberbichlorid einen Niederschlag, welcher ein Doppelchlorid des Quecksilbers und des Kakodyls ist. Dieses geht bei einer einmaligen Destillation mit Chlorwasserstoffsäure in Kakodylchlorid über. Destillirt man dieses Chlorid über metallischem Zink, so giebt es sein Chlor an das Metall ab und das in Freiheit gesetzte Kakodyl entweicht dampfförmig. Seine Dämpfe werden in einem erkalteten und mit Kohlensäureanhydrid gefüllten Recipienten condensirt.

Das auf diese Weise bereitete Kakodyl hat die Formel $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}$. Es ist an der Luft unter Bildung von weissen, aus Arsenigsäureanhydrid bestehenden Dämpfen selbstentzündlich.

Leitet man Sauerstoff in einzelnen Blasen in Kakodyl, so entsteht zunächst ein Kakodylprotoxyd $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}O$, dann ein Bioxyd $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}O_2$, dann eine Säure, die Kakodylsäure $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Kakodyl direkt; es entsteht ein Protosulfid $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}S$ und ein Bisulfid $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}S_2$; ausserdem entstehen bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf gewisse metallische Kakodylate Sulfokakodylate $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\H\end{matrix}\right\}S_2$.

Auch mit dem Chlor, Brom und Jod geht das Kakodyl Verbindungen ein; diese werden durch folgende Formeln dargestellt:

$(CH_3)_2As.Cl$	$(CH_3)_2As.Br$	$(CH_3)_2As.J$
Kakodyl-protochlorid.	Kakodyl-protobromid.	Kakodyl-protojodid.

Mit einem grossen Ueberschuss an Sauerstoff, Chlor, Brom, Schwefel etc. kann das Radikal auch folgende dem Typus X_5As sich unterordnende Verbindungen bilden:

$$(CH_3)_2As\ Cl_3$$
$$(CH_3)_2As\ Br_3$$
$$(CH_3)_2As\ J_3$$
$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\} O_3$$
$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\} S_3$$

Diese, weniger als die vorerwähnten beständigen, Verbindungen kommen leicht in den Typus AsX_3 zurück. Destillirt man beispielsweise Kakodyltrichlorid, -tribromid oder -trijodid, so spaltet sich aus diesen Verbindungen ein Molekül Methyl als Chlorid bezüglich Bromid und Jodid ab, indem Körper von der Zusammensetzung $CH_3As.Cl_2$; $CH_3As.Br_2$ etc. zurückbleiben.

Verbindungen letzterer Art sind die Chloride resp. Bromide und Jodide eines neuen, nicht weiter isolirbaren, vieratomigen Radikals CH_3As.

Das Chlorid $CH_3As.Cl_2$, Bromid $CH_3As.Br_2$ geben bei der Behandlung mit Silberoxyd das Oxyd $CH_3As.O$, welches ein indifferenter Körper ist.

Auch das Oxyd von der Formel CH_3AsO_2 lässt sich darstellen und tritt als wohlcharakterisirtes Säureanhydrid auf. Die Säure, die aus ihm entstehen würde, müsste vierbasisch sein und die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CH_3As\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ besitzen; man kennt aber nur ihr erstes, zweibasisches Anhydrid $\left.\begin{matrix}CH_3As\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$.

Das Arsenmonomethyl $As(CH_3)$ vereinigt sich auch mit vier Atomen Chlor, Brom oder Jod zu den Verbindungen CH_3AsCl_4; CH_3AsBr_4; CH_3AsJ_4.

Lässt man Jodmethyl auf Kakodyl einwirken, so entsteht Kakodyljodid und Tetramethylarsoniumjodid.

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(CH_3)_4As\\J\end{matrix}\right\}$$

Kakodyl. Jodmethyl. Kakodylprotojodid. Tetramethylarsoniumjodid.

Letzteres zerfällt bei der Destillation in Jodmethyl und Triäthylarsin.

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_4As\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As$$

Tetramethylarsoniumjodid. Jodmethyl. Triäthylarsin.

Mach dieser Methode lässt sich das Triäthylarsin leicht darstellen. Sein Jodhydrat spaltet sich bei der Destillation in Jodmethyl und Kakodyl.

Man kann also aus Arsen und den Alkoholradikalen leicht dem Ammoniumtypus entsprechende Verbindungen erhalten, welche die Rolle von einatomigen Radikalen spielen.

Unterwirft man diese Körper solchen Einflüssen, die ihre Spaltung bewirken können, so zerfallen sie in der Art, dass das Alkoholradikal in der Gestalt eines Bromids, Chlorids oder Jodids austritt, während weniger gesättigte, mit einer um eins höheren Atomigkeit begabten Verbindungen zurückbleiben.

Derartige Verbindungen sind das Arsenmonomethyl $[(CH_3)As]^{IV}$, welche isolirt nicht vorkommt, das Kakodyl, Arsendimethyl $[(CH_3)_2As]'''$, das Trimethylarsin $[(CH_3)_3As]''$, das Tetramethylarsonium $[(CH_3)_4As]'$. Die gesättigte Verbindung von der Zusammensetzung $(CH_3)_5As$ ist bis jetzt noch nicht im Zustande der Reinheit dargestellt worden, doch machen es die bei den Analysen erhaltenen Resultate sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper sich bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Tetramethylarsoniumjodid bildet.

$$2\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_4As\\J\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Zn''\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\} + 2(CH_3)_5As$$

Tetramethylarsoniumjodid. Zinkmethyl. Zinkjodid. Arsenpentamethyl.

Ausgehend vom Triäthylarsin ist es gelungen, eine ganze Reihe von Aethylverbindungen zu bilden, die den vorhergehenden durchaus entsprechen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man auch beim Antimon und Phosphor ähnliche Reihen erhalten wird.

Organometall-Verbindungen.

Wir haben unter der Rubrik der zusammengesetzten Ammoniake diejenigen Körper zusammengefasst, welche durch Verbindung der zur Stickstoffgruppe gehörigen Metalloide mit den Alkoholradikalen gebildet werden und sich auf den Ammoniak- resp. Ammoniumtypus beziehen lassen.

Dann haben wir weiter gesehen, dass das Arsen und der Phosphor, wahrscheinlich auch das Antimon, Verbindungen eingehen, die sich diesen beiden Typen nicht unterordnen lassen.

Es haben uns demnach diese Arsenverbindungen als Uebergangsglieder zwischen den zusammengesetzten Ammoniaken und den Verbindungen der Alkoholradikale mit solchen Elementen gedient, welche nicht zur Stickstoffgruppe gehören. Letztere Verbindungen lassen sich als Organometallverbindungen bezeichnen.

Jedes mit einer Maximumatomigkeit begabte Element kann mit den Alkoholradikalen eine gesättigte, dieser Atomigkeit entsprechende Verbindung eingehen. Ausserdem können hierbei noch Verbindungen vorkommen, welche solche Alkoholradikale in geringerer Anzahl enthalten. Diese spielen selbst wieder die Rolle von Radikalen, deren Atomigkeit gleich der Anzahl von Alkoholradikalmolekülen ist, die man zur Darstellung einer gesättigten Verbindung hinzufügen müsste.

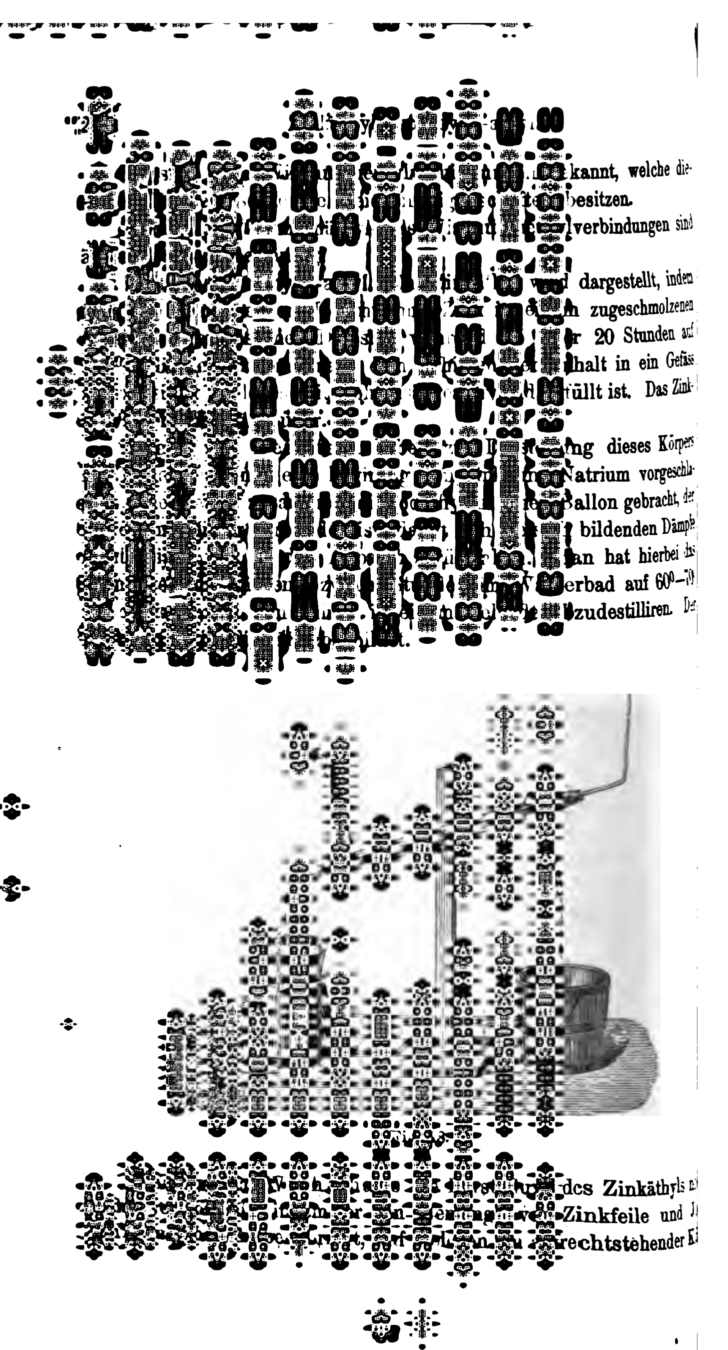
Da sich ausser dem Bemerkten über die Organometallverbindungen kaum etwas Allgemeines bemerken lässt, gehen wir direkt zur Betrachtung derselben im Einzelnen über.

Wismuthäthyl. Da das Wismuth den Uebergang zwischen den Metalloïden der Stickstoffgruppe und den anderen Elementen bildet, weichen die von ihm eingegangenen Verbindungen mit Alkoholradikalen in ihren Eigenschaften durchaus von denen der Ammoniake ab.

Es sind Radikale welche wie die ihnen ähnlichen Arsenderivate zusammengesetzt sind; sie können aber nicht mehr die Bildung quaternärer Ammoniumderivate veranlassen.

Es sind zwei Arten des Wismuthäthyls bekannt: Das Wismuthäthyl $Bi(C_2H_5)$ und das Wismuthtriäthyl (Triäthylbismuthin) $Bi(C_2H_5)_3$.

Das Wismuthäthyl kann ebenso wie das Wismuthtriäthyl zwei Atome eines einatomigen Körpers oder eine äquivalente Menge eines anderen Körpers fixiren; beide Verbindungen gehen dann zum Typus BiX_3 und BiX_5 über.



kannt, welche die-
besitzen.
verbindungen sind

dargestellt, indem
zugeschmolzenen
20 Stunden auf
halt in ein Gefäss
füllt ist. Das Zink-

dieses Körpers
Natrium vorgeschla-
Ballon gebracht, der
bildenden Dämpfe
hat hierbei das
erbad auf 60°–70°
zudestilliren. Der

des Zinkäthyls
Zinkfeile und
rechtstehender

ler angebracht ist und der oben ein U-förmiges, mit Quecksilber angefülltes Rohr trägt.

Der Apparat wird während mehrerer Stunden im Wasserbade erhitzt und der Inhalt ebenfalls im Oelbade abdestillirt. Das Zinkäthyl hat die Formel $Zn''\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$.

Es ist an der Luft selbstentzündlich unter Bildung von Zinkoxyd. Durch Chlor, Brom und Jod wird es unter Bildung von Zinkchlorid, -bromid, -jodid und Aethylchlorid, -bromid, -jodid zersetzt.

Lässt man Sauerstoff auf Zinkäthyl nur langsam einwirken, so wird letzteres in ein krystallinisches Produkt umgewandelt, welches die Formel $\left.\begin{matrix}Zn''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ besitzt; es ist diese Verbindung das dem Zinkhydrat $\left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ entsprechende Zinkäthylat, in dem der Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist. Letzteres Aethylat geht in Berührung mit Wasser in Zinkhydrat und Alkohol über.

$$\underset{\text{Zinkäthylat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Zinkhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Alkohol.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Durch Wasser wird das Zinkäthyl augenblicklich unter Bildung von Zinkhydrat und Aethylwasserstoff zersetzt.

$$\underset{\text{Zinkäthyl.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Zinkhydrat.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{2C_2H_6}$$

Zur Darstellung des Zinkmethyls schlägt man ein dem erwähnten analoges Verfahren ein, indem man Jodmethyl anstatt des Jodäthyls anwendet und zwar gewöhnlich in ätherischer Lösung; die so entstehende Verbindung ist dann aber nicht reines Zinkmethyl, sondern eine Verbindung von Zinkmethyl und Aether, welche die Zusammensetzung:

$$\left[\left(Zn''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right)^2, \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right)\right]$$

besitzt.

Auch die Zersetzungen des Zinkmethyls entsprechen denen des Zinkäthyls durchaus.

Das Zinkamyl stellt man dar, indem man ein Gemenge von Zinkstaub und Quecksilberamyl in verschlossenem Gefässe während 5—6 Stunden auf 130° erhitzt.

$$Hg''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases} + Zn'' = Zn''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases} + Hg''$$

Quecksilberamyl. Zink. Zinkamyl. Quecksilber

Es ist eine klare, bewegliche, amylartig riechende Flüssigkeit, die bei 0° das spec. Gew. 1.022 hat, bei 220° ohne Zersetzung siedet und sich bei 240° zersetzt.

An der Luft oxydirt sich das Zinkamyl, indem es zuerst in Zinkamyl-amylat und dann in Zinkamylat übergeht.

$$2\left(Zn''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}\right) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2\left(Zn''\begin{cases}OC_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}\right)$$

Zinkamyl. Sauerstoff. Zinkamyl-amylat.

$$Zn''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases} + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} + Zn''\begin{cases}OC_5H_{11}\\OC_5H_{11}\end{cases}$$

Zinkamyl. Sauerstoff. Zinkamylat.

Das Zinkäthyl und Zinkmethyl lassen sich auch auf eine dem Zinkamyl analoge Weise darstellen, indem man Zink mit Quecksilberäthyl, bezüglich Quecksilbermethyl, erhitzt.

Das Zinkmethyl sowohl wie das Zinkäthyl und das Zinkamyl sind sehr werthvolle Reagentien, da man mit ihrer Hülfe Methyl, Aethyl und Amyl in den organischen Molekülen fixiren kann. Wir haben Beispiele hiervon bei der Darstellung des Triäthylphosphins und des Trimethylphosphins gehabt, ebenso bei der Synthese des Amylens.

Kaliumäthyl und Natriumäthyl. Diese Verbindungen stellt man dar, indem man ein Gemenge von Zinkäthyl und Kalium oder Natrium während einiger Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf einander einwirken lässt. Das Zink wird abgeschieden, indem sich Kaliumäthyl und Natriumäthyl bildet. Doch erhält man diese Verbindungen nie im freien Zustande, da die bei der Einwirkung entstehenden Produkte Verbindungen des Kalium- resp. Natriumäthyls mit Zinkäthyl sind. Diese Verbindungen sind krystallinisch und wird ihre Zusammensetzung durch die Formel:

$$\left[\left(\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\right)^2, \left(Zn''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}\right)\right] \text{ und } \left[\left(\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\right)^2, \left(Zn''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}\right)\right]$$

dargestellt.

Das Kalium- und das Natriumäthyl sind an der Luft selbstentzündlich; eine ihrer merkwürdigsten Eigenschaften ist die, dass sie unter Absorption von Kohlensäureanhydrid in Alkalipropionate übergehen:

$$\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + CO''O = \left.\begin{matrix}C_2H_5(CO)\\Na\end{matrix}\right\}O$$

Natrium-äthyl. — Kohlensäure-anhydrid. — Natrium-propionat.

Das Methyl bildet mit dem Kalium und Natrium ebenfalls Verbindungen, die den erwähnten analog sind. Aus Kaliummethyl und Kohlensäureanhydrid bildet sich durch direkte Addition Kaliumacetat.

Magnesiummethyl und Magnesiumäthyl. Pulverförmiges Magnesium wirkt auf Jodmethyl und Jodäthyl ein, indem Magnesiummethyl und Magnesiumäthyl entstehen; die Formeln dieser Körper sind:

$$Mg''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad Mg''\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

Diese Verbindungen haben dieselben Eigenschaften wie das Zinkmethyl resp. Zinkäthyl.

Aluminiummethyl und Aluminiumäthyl. Erhitzt man ein Gemenge von Jodäthyl und Aluminium während 24 Stunden auf 130⁰, so erhält man eine bei 350⁰ siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung $Al_2(C_2H_5)_3J_3$ ist. Dieser Körper entzündet sich an der Luft und zersetzt Wasser unter Bildung von Aluminiumhydrat, Jodwasserstoffsäure und wahrscheinlich auch Aethylwasserstoff.

$$Al_2(C_2H_5)_3J_3 + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Al_2^{VI}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 + 3C_2H_6 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\right)$$

Aluminiumtriäthyljodid. — Wasser. — Aluminiumhydrat. — Aethylwasserstoff. — Jodwasserstoffsäure.

Odling und Buckton haben auch das Aluminiummethyl und Aluminiumäthyl dargestellt, indem sie Quecksilbermethyl und -äthyl während mehrerer Stunden mit Blattaluminium im Wasserbade erhitzten. Ganz gegen die Erwartung besitzen diese Körper eine Dampfdichte, welche für sie die Formeln $Al(C_2H_5)_3$ und $Al(CH_3)_3$ anstatt der Zusammensetzung $Al_2(C_2H_5)_6$ und $Al_2(CH_3)_6$ herausstellt.

Das Aluminiumäthyl ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft dicke Nebel ausstösst und sich, in dünner Schicht, von selbst entzündet; ihre Dampfdichte bei 234⁰ wurde zu 4.5 gefunden. Die theoretische, der Formel $Al(C_2H_5)_3$ entsprechende, ist 3.9; die von der Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ verlangte beträgt 7.8.

Durch Wasser wird das Aluminiumäthyl mit Heftigkeit zersetzt, durch Jod wird es unter Entstehung von Jodäthyl in Jodderivate umgewandelt.

Das Aluminiummethyl siedet bei 130⁰ und wird wenige Grade unter 0⁰ fest. Es kommt in seinen chemischen Eigenschaften mit denen des Aluminiumäthyls überein. Seine Dampfdichte beträgt 2.8 bei 240⁰, die der Formel $Al(CH_3)_3$ entsprechende theoretische Dampfdichte ist 2.5. Doch ist die Dampfdichte des Aluminiummethyls bei 160⁰ gleich 4.40, eine Zahl, welche sich der für die Formel $Al_2(CH_3)_6$ berechneten theoretischen Zahl 5.0 ziemlich nähert.

Das Aluminiummethyl gehört demnach zur Klasse derjenigen Körper, welche unter gewissen Umständen anomale Dampfdichte besitzen, entweder weil diese Körper in zwei verschiedenen Zuständen molekularer Condensation bestehen können, oder weil ihre Dämpfe erst dann ihre vollständige Elasticität erhalten können, wenn sie eine die Temperatur ihres Siedepunktes weit übersteigende Temperatur angenommen haben, oder weil sie sich bei einer bestimmten Temperatur dissociiren.

Man kann desshalb die Frage aufwerfen, ob die einzige beim Aluminiumchlorid beobachtete Dampfdichte der höheren Dampfdichte des Aluminiummethyls entspricht und ob diese Dampfdichten anomal und desshalb untauglich sind um als Grundlage für die allgemeineren Formeln der Aluminiumverbindungen zu dienen.

Stannäthyl und Stannmethyl. Da das Zinn ein vieratomiges Element ist, muss es sich mit vier Molekülen des Radikals Aethyl oder Methyl zu gesättigten Verbindungen vereinigen können. Ausserdem erhellt, dass es sich auch mit drei, zwei und einem Molekül des Alkoholradikals verbinden kann, indem dann ungesättigte Verbindungen entstehen, deren Atomigkeit gleich der Zahl von Methyl- oder Aethylmolekülen ist, die ihm zu seiner Sättigung fehlen.

Man hätte demnach:

Das Stanntetraäthyl und Stanntetramethyl $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH_3)_4\end{matrix}\right\}$;

das Stanntriäthyl und das Stanntrimethyl, welches beides einatomige Radikale sind $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\right)'$ und $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}\right)'$.

Das Stanndiäthyl und Stanndimethyl, welches beides zweiatomige Radikale sind $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\right)''$ und $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}\right)''$.

Das Stannmonoäthyl und Stannmonomethyl $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\right)'''$ und $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\CH_3\end{matrix}\right\}\right)'''$ die als dreiatomige Radikale auftreten würden.

Alle diese Verbindungen sind mit Ausnahme des Stannmonoäthyls und Stannmonomethyls bekannt. Die von unpaarer Atomigkeit be-

sitzen im freien Zustande eine Formel, welche das Doppelte der vorhergehenden Formeln beträgt.

Erhitzt man Jodäthyl mit einer, einen starken Ueberschuss an Alkalimetall enthaltenden Legirung von Zinn und Natrium, indem man auch die Legirung im Ueberschuss anwendet, so geht die Gesammtmenge des Jods an das Natrium, indem drei durch fractionirte Destillation trennbare Flüssigkeiten entstehen.

Es sind:

Das Stanntetraäthyl . . . . . . $Sn(C_2H_5)_4$;

Das Stanntriäthyl . . . . . . $\left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}$;

Das Stanndiäthyl. . . . . . . $Sn(C_2H_5)_2$.

Bei der Einwirkung von Jod auf das Stanntriäthyl entsteht das ölige Jodid dieses Radikals.

$$\left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\J\end{matrix}\right\}\right)$$

Stanntriäthyl. Jod. Stanntriäthyljodid.

Mit dem Stanndiäthyl bildet Jod ein krystallinisches Dijodid von der Zusammensetzung $Sn(C_2H_5)_2J_2$.

Das Stanntetraäthyl dagegen kann sich nicht weiter direkt mit Jod verbinden. Erhitzt man ein Gemenge dieser beiden Körper, so geht ein Molekül als Jodid heraus, indem das Jod an seine Stelle tritt. Man erhält so Stanntriäthyljodid.

$$Sn(C_2H_5)_4 + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\J\end{matrix}\right\}$$

Stanntetraäthyl. Jod. Aethyljodid. Stanntriäthyljodid.

Das Stanntriäthyl verliert beim Erhitzen mit Jod von Neuem ein Aethylmolekül, an dessen Stelle ein Atom Jod eintritt, und es entsteht Stanndiäthyljodid:

$$\left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_2\\J_2\end{matrix}\right\}$$

Stanntriäthyljodid. Jod. Aethyljodid. Stanndiäthyljodid.

Schliesslich verwandelt sich das Stanndiäthyl beim Erhitzen mit Jod in Aethyljodid und Zinnjodid.

$$\left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_2\\J_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\right) + SnJ_4$$

Stanndiäthyljodid. Jod. Aethyljodid. Zinnjodid.

Bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure erhält man ähnliche Resultate. Erhitzt man dem Molekulargewicht dieser Säure und dem des Stanntetraäthyls proportionale Mengen, so bildet sich Stann-

triäthylchlorid und Aethylwasserstoff. Lässt man eine doppelte oder vierfache Menge Chlorwasserstoffsäure einwirken, so geht zweibezüglich viermal so viel Aethyl als Aethylwasserstoff heraus, indem schliesslich Stanndiäthylchlorid bezüglich Zinnbichlorid zurückbleibt:

$$Sn)C_2H_5)_4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\Cl\end{matrix}\right\} + C_2H_6$$

Stanntetraäthyl. Chlorwasserstoff. Stanntriäthylchlorid. Aethylwasserstoff.

$$Sn(C_2H_5)_4 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2C_2H_c$$

Stanntetraäthyl. Chlorwasserstoff. Stanndiäthylchlorid. Aethylwasserstoff.

$$Sn(C_2H_5)_4 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Sn\\Cl_4\end{matrix}\right\} + 4C_2H_6$$

Stanntetraäthyl. Chlorwasserstoff. Zinnchlorid. Aethylwasserstoff.

Man kann also das in diesen Verbindungen enthaltene Aethyl Molekül für Molekül eliminiren und durch Chlor oder Jod ersetzen. Auch kann man das Aethyl wiederum an die Stelle des Jods treten lassen und von den niedrigeren Aethylverbindungen zu den gesättigten heraufgehen. Frankland und Buckton haben gefunden, dass sich bei der Einwirkung von Stanndiäthyl auf Zinkäthyl Stanntetraäthyl bildet:

$$\left.\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_2\\J_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\} + Sn(C_2H_5)_4$$

Stanndiäthyljodid. Zinkäthyl. Zinkjodid. Stanntetraäthyl.

Gleichfalls hat Cahours gefunden, dass das Zinkmethyl auf das Stanntrimethyljodid in der Art einwirkt, dass sich eine Verbindung bildet, welche Stanntetraäthyl darstellt, in welchem ein Aethylmolekül durch ein Methylmolekül vertreten ist.

Lange Zeit hindurch nahm man für das Zinn ein Aequivalentgewicht in Anspruch, welches nur die Hälfte desjenigen betrug, welches wir angenommen haben. Man schrieb daher das Stanntetraäthyl $Sn(C_2H_5)_2$ und das Stanndiäthyl $Sn(C_2H_5)$, indem hiernach das Stanntrimethyl die Zusammensetzung $Sn_2(C_2H_5)_3$ erhielt. Die Dampfdichten der beiden ersten Verbindungen haben uns aber genöthigt die Formeln zu verdoppeln. Ausserdem wird es chemisch vollständig klar dargethan, dass die Molekulargswichte, welche sich durch die Dampfdichte herausstellen, die wahren sind, wenn man sein Augenmerk auf die so glatt vor sich gehenden Reaktionen richtet, nach welchen das Aethyl Atom für Atom durch Chlor oder Jod ersetzt wird

und bedenkt, dass es eine gesättigte Doppelverbindung giebt, welche einmal das Radikal Aethyl und einmal das Radikal Methyl einschliesst. Es würde, wie hieraus folgt, das Zinn immer in zwei Atomen eintreten müssen, wenn man sein altes Aequivalentgewicht beibehalten wollte. Wir sind daher gezwungen, für das Atomgewicht das doppelte des alten Aequivalentgewichtes in Anspruch zu nehmen, da das Atomgewicht die geringste Gewichtsmenge eines Körpers darstellt, die in ein Molekül eintreten kann. Die Betrachtung der Stannäthyle ist ein bestärkender Beweis für die Richtigkeit des neuen Atomgewichts des Zinns.

Bei der Behandlung des Stanndiäthyls und Stanntriäthyls mit Alkalien entstehen die entsprechenden Hydrate; diese sind basisch und geben bei der Einwirkung der Säuren gut ausgesprochene Salze.

$$\left.\begin{matrix} Sn(C_2H_5)_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} Sn(C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\}\right)$$

Stanndimethyljodid. Kaliumhydrat. Stanndiäthylhydrat. Kaliumjodid.

$$\left.\begin{matrix} Sn(C_2H^5)_3 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Sn(C_2H_5)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\}$$

Stanntriäthyljodid. Kaliumhydrat. Stanntriäthylhydrat. Kaliumjodid.

Ersetzt man in den vorhergegangenen Fällen das Jodäthyl durch Jodmethyl, so erhält man die den vorhergehenden Verbindungen in ihren Eigenschaften sowohl wie in ihrer Zusammensetzung durchaus analogen Methylverbindungen.

In Folge der Formeln, mit welchen man früher das Stannäthyl und Stannmethyl bezeichnete, tragen die von uns als Stanntetraäthyl bezüglich Stanntetramethyl bezeichneten Verbindungen früher die Namen Stanndiäthyl bezüglich Stanndimethyl, und diejenigen, welche wir Stanntriäthyl bezüglich Stanntrimethyl nennen, hiessen Stannsesquiäthyl bezüglich Stannsesquimethyl, das Stanndiäthyl und das Stanndimethyl wurden Stannäthyl und Stannmethyl genannt.

Bleiäthyl und Beimethyl. (Plumbäthyl und -methyl.) Durch Einwirkung von Aethyljodid oder Methyljodid auf eine Legirung von Blei und Natrium lässt sich das Bleiäthyl und das Bleimethyl darstellen, leichter stellt man aber diese Verbindungen durch Einwirkung von Zinkäthyl oder Zinkmethyl anf Bleichlorid dar.

Die bei diesen Reaktionen entstehenden Körper haben die Formeln $Pb(C_2H_5)_4$ und $Pb(CH_3)_4$. Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$2PbCl_2 + \begin{matrix} 2[Zn(C_2H_5)_2] \\ \text{oder} \\ 2[Zn(CH_3)_2] \end{matrix} = 2\left(\begin{matrix} Zn \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}\Big) + Pb + \begin{matrix} Pb(C_2H_5)_4 \\ \text{oder} \\ Pb(CH_3)_4 \end{matrix}$$

Blei-chlorid. Zinkäthyl oder Zinkmethyl. Zink-chlorid. Blei. Bleiäthyl oder Bleimethyl.

Das Bleiäthyl und -methyl sind Verbindungen, in welchen das Blei die Gränze seiner Sättigung erreicht hat, sie treten desshalb nicht mehr als Radikale auf. Erhitzt man diese Verbindungen aber mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Jod, so tritt ein Molekül Aethyl oder Methyl als Aethyl- (Methyl-) wasserstoff oder Aethyl- (Methyl-) jodid aus, indem Körper von der Zusammensetzung $Pb(C_2H_5)_3J$; $Pb(C_2H_5)_3Cl$; $Pb(CH_3)_3J$ und $Pb(CH_3)_3Cl$ entstehen. Die Reaktionen, nach welchen diese Verbindungen entstehen, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$Pb(C_2H_5)_4 + \left.\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + Pb(C_2H_5)_3J$$

Bleiäthyl. Jod. Aethyljodid. Bleitriäthyljodid.

$$Pb(CH_3)_4 + HCl = CH_4 + Pb(CH_3)_3Cl$$

Blei methyl. Chlor-wasserstoff. Methyl-wasserstoff. Bleitrimethyl-chlorid.

Wir haben schon früher die Existenz des Bleiäthyls und Bleimethyl als Beweismittel für die Vieratomigkeit des Blei's in Anwendung gebracht.

Quecksilberäthyl und -methyl. Das Quecksilber geht mit den Alkoholradikalen zwei Reihen von Verbindungen ein, diese sind bei dem Methyl und Aethyl:

das Mercuromethyl $Hg''(CH_3)$; das Mercurosäthyl $Hg''(C_2H_5)$.
das Mercurimethyl $Hg''(CH_3)_2$; das Mercuriäthyl $Hg''(C_2H_5)_2$.

Lässt man Jodäthyl oder Jodmethyl auf Quecksilber einwirken, so bilden sich die durch die Formeln $Hg(C_2H_5)J$ und $Hg(CH_3)J$ darstellbaren Verbindungen. Diese Verbindungen lassen sich als die Jodide der beiden besonderen einatomigen Radikale, des Mercuromethyls $Hg''(CH_3)$ und des Mercurosäthyls $Hg''(C_2H_5)$ ansehen. Im Zustande der Freiheit sind diese Radikale unbekannt; würde man dazu kommen sie zu isoliren, so würde ihr Molekül $\left.\begin{matrix} Hg''(C_2H_5) \\ Hg''(C_2H_5) \end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix} Hg''(CH_3) \\ Hg''(CH_3) \end{matrix}\right\}$ sein, da die Radikale von unpaarer Atomigkeit nicht in Freiheit gesetzt werden können, ohne sich mit einander zu verbinden.

In den Jodiden des Mercuromethyls und Mercurosäthyls lässt sich das Jod durch Chlor, Brom, Cyan, selbst Hydroxyl HO vertre-

ten; in letzterem Falle erhält man Hydrate, welche mit Säuren Salze bilden.

Lässt man Zinkäthyl oder Zinkmethyl auf die Jodide des Mercurosäthyls oder Mercuromethyls einwirken, so bildet sich Quecksilberäthyl, Quecksilbermethyl oder Quecksilbermethyl-äthyl:

$$2[Hg''(C_2H_5)J] + Zn''(C_2H_5)_2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(C_2H_5)_2]$$

Mercurosäthyljodid. Zinkäthyl. Zinkjodid. Mercuriäthyl.

$$3[Hg''(CH_3)J] + Zn''(CH_3)_2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(CH_3)_2]$$

Mercuromethyljodid. Zinkmethyl. Zinkjodid. Mercurimethyl.

$$2[Hg''(C_2H_5)J] + Zn''(CH_3)_2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\J_2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(CH_3)(C_2H_5)]$$

Mercurosäthyljodid. Zinkmethyl. Zinkjodid. Mercuriäthylmethyl.

Auch mit dem Amyl und Allyl bildet das Quecksilber entsprechende Verbindungen, die den erwähnten in ihren Eigenschaften sowohl wie in ihrer Zusammensetzung analog sind.

Frankland und Duppa haben das Quecksilberäthyl, -methyl und -amyl noch auf eine weit einfachere Weise dargestellt. Sie erwärmen ein Gemenge von Natriumamalgam mit Jodäthyl, -methyl oder -amyl und Essigäther. (Letzterer wirkt nur durch seine Gegenwart). Nach beendigter Operation destillirt man, wascht das Produkt zunächst mit einer kalischen Lösung, dann mit Wasser, trocknet und rectificirt. Bei der Darstellung des Quecksilberamyls muss man in einem Strom von Wasserdämpfen destilliren, um die Zersetzung des Körpers zu vermeiden.

Erhitzt man die Verbindungen des Quecksilbers mit den Alkoholradikalen mit Zink, Cadmium, oder selbst Aluminium, so wird das Quecksilber durch diese Metalle ersetzt. Die Quecksilberverbindungen geben also ein einfaches Mittel zur Darstellung der Organometallverbindungen des Zinks, Cadmiums und Aluminiums an die Hand. Wir haben bereits an anderer Stelle erwähnt, welche Stütze für das Atomgewicht des Quecksilbers seine Organometallverbindungen darbieten.

Siliciumäthyl und -methyl. Friedel und Crafts haben das Siliciumäthyl in der Weise dargestellt, dass sie ein Gemenge von zwei Molekülen Zinkäthyl mit einem Molekül Siliciumchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre während drei Stunden auf 160° erhitzten.

Beim Oeffnen der Röhren entweicht Gas, welches man nicht auffängt. Dann destillirt man und erhält ein Destillat, das bei 130° übergeht und neben unverändertem Siliciumchlorid Siliciumäthyl enthält; dieses setzt man behufs weiterer Behandlung mit Zinkäthyl bei Seite.

Der im Destillationsapparat zurückbleibende Rückstand, der höher als 130⁰ siedet, wird mit Wasser, dann mit Alkali gewaschen und die letzten Spuren Siliciumchlorid zu zerstören. Dann destillirt man mit Wasser, trennt das Produkt durch Dekantation von dem gleichzeitig übergegangenen Wasser.

Das so dargestellte Siliciumäthyl enthält noch geringe Spuren eines sauerstoffhaltigen Produktes, welches man durch mehrmaliges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure entfernt, indem letzteres sich darin auflöst. Schliesslich wascht man das in Schwefelsäure unlösliche Produkt, trocknet es mit Calciumchlorid und destillirt. Es ist alsdann vollständig rein.

Das Siliciumäthyl $Si^{IV}\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ siedet bei 150⁰ und besitzt eine gefundene Dampfdichte von 5.13 (Theorie = 4.99); es ist in Wasser, alkalischen Lösungen, concentrirter Schwefelsäure und Säuren im Allgemeinen unlöslich, wird auch von Salpetersäure nicht zersetzt; es ist leichter als Wasser und brennt mit leuchtender Flamme, indem es weisse, aus Kieselsäure bestehende Dämpfe ausstösst.

Das Siliciumäthyl tauscht, wenn man es mit Chlor behandelt, ein Atom Wasserstoff gegen dieses Metalloid aus, indem eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8SiH_{19}Cl$ entsteht, welche Nonylchlorid $C_9H_{19}Cl$ darstellt, in welchem ein Siliciumatom an die Stelle von einem Kohlenstoffatom getreten ist.

$$\underset{\text{Siliciumäthyl.}}{Si(C_2H_5)_4} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Silicononylchlorid.}}{SiC_8H_{19}Cl}$$

Bei der Behandlung dieses Chlorids mit einer alkalischen Lösung von Kaliumacetat ist es Friedel und Crafts gelungen, das Chlor durch Oxacetyl zu ersetzen; sie haben einen Essigäther erhalten, der bei der Verseifung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumhydrat den Silicononylalkohol $\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$ lieferte.

1) $\left.\begin{matrix} SiC_8H_{19} \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} SiC_8H_{19} \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O$

Silicononylchlorid. Kaliumacetat. Kaliumchlorid. Silicononylacetat.

2) $\left.\begin{matrix} SiC_8H_{19} \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} SiC_8H_{19} \\ H \end{matrix}\right\}O$

Silicononylacetat. Kaliumhydrat. Kaliumacetat. Silicononylalkohol.

Dieselben Chemiker haben auch das Siliciummethyl $Si^{IV}\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ auf einem analogen Wege dargestellt, indem sie zunächst Zink während mehrerer Tage mit Jodmethyl auf 120⁰ erhitzten, die gebildeten Gase von Zeit zu Zeit abliessen und destillirten. Das aus einem Gemenge von Zinkmethyl und Jodmethyl bestehende Produkt wurde dann in zugeschmolzenen Röhren mit Zink und Siliciumchlorid behandelt, wobei man das Zink desshalb zusetzte, um das ganze Jodmethyl in Zinkmethyl zu verwandeln. Diese Röhren wurden zunächst 12 Stunden, um diese Umwandlung zu veranlassen, auf 120^0 erhitzt und dann zur Beendigung der Einwirkung des Zinkmethyls auf das Chlorsilicium während 10 Stunden einer Temperatur von 200^0 ausgesetzt. Der Inhalt der Röhren wurde dann destillirt, wobei das Destillat durch ein Gemenge von Eis und Kochsalz abgekühlt und zur Zersetzung des Siliciumchlorids oder Zinkmethyls mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhydrat gewaschen wurde. Schliesslich wurde das Siliciummethyl destillirt.

Es stellt eine bei $30-31^0$ siedende Flüssigkeit dar, welche mit heller Flamme verbrennt, indem sie weisse, aus Kieselsäure bestehende Nebel ausstösst. Ihre Dampfdichte wurde durch den Versuch zu 3.058 gefunden. Die Theorie verlangt 3.045.

Sauerstoffhaltige Radikale.

Der Versuch thut dar, dass man in den Kohlenwasserstoff-Radikalen H_2 durch O ersetzen kann, und zwar gerade so oft, als in diesen Radikalen nicht gesättigte mit H_2 verbundene Kohlenstoffatome vorkommen. So ist diese Substitution z. B. im Aethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ einmal möglich, zweimal dagegen im Aethylen $\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right.$; ebenso verhält es mit dem Glyceryl $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH\\CH_2\end{matrix}\right.$. In dem hypothetischen Radikal $C\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ würde diese Substitution viermal möglich sein und so fort.

Die sauerstoffhaltigen Radikale, die auf solche Weise entstehen, bilden eine grosse Reihe von Körpern, welche derjenigen parallel läuft, welche die Kohlenwasserstoff-Radikale bilden.

Da diese Radikale aber elektro-negativ sind, so geben sie bei ihrer Verbindung mit dem Sauerstoff Säuren; aus dieser Ursache hat man sie auch Säureradikale genannt.

Nur wenige Säureradikale sind im isolirten Zustande bekannt, es ist selbst noch nicht einmal absolut festgestellt, ob die geringe als freie Radikale beschriebene Anzahl von Körpern wirklich die Constitution besitzt, die man ihr zutheilt.

Die als freie Radikale beschriebenen Körper sind: das Benzoyl $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}$, das Cuminyl $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}$ und das Butyryl $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}$.

Man stellt diese Körper dar, indem man Natriumamalgam auf ihre Chloride einwirken lässt:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}$$

Butyrylchlorid. Natrium. Natriumchlorid. Butyryl.

oder auch indem man ihr Chlorid auf die Alkaliverbindungen desselben Radikals einwirken lässt:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzoylchlorid. Kaliumbenzoylat. Benzoyl. Kaliumchlorid.

Die erwähnten Verbindungen eines Alkalimetalls mit einem Säureradikal entstehen bei der Behandlung eines Aldehyds mit einem Alkalimetall:

$$2\left(\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}\Big)$$

Benzoylaldehyd. Kalium. Wasserstoff. Kaliumbenzoylat.

Eigenschaften: Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind noch sehr wenig untersucht; es ist bekannt, dass das Cuminyl bei der Behandlung mit kaustischem Kaliumhydrat in der Hitze in Cuminsäure und Cuminylwasserstoff zerfällt.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}$$

Cuminyl. Kaliumhydrat. Kaliumcuminat. Cuminylwasserstoff.

Kein Radikal von einer die Zahl eins übertreffenden Atomigkeit ist in freiem Zustande bekannt.

Organische Säuren.

Die organischen Säuren sind die Hydrate der sauerstoffhaltigen Radikale. Die Menge des in ihnen enthaltenen typischen Wasserstoffs ist verschieden, daher ihre Eintheilung in ein-, zwei-, drei-..*n* basische Säuren.

Ausserdem hat man bei den Säuren ihre Basicität in Betracht zu ziehen, d. h. die Fähigkeit ihrer typischen Wasserstoffatome unter dem Einfluss starker Basen durch Metalle ersetzt zu werden. Wie bekannt, ist die Basicität nicht stets der Atomigkeit gleich. —

Es leuchtet ein, dass eine einatomige Säure stets einbasisch sein muss, doch giebt es unter den zweiatomigen Säuren ein- und zweibasische, unter den dreiatomigen ein-, zwei-, dreibasische etc. Im Allgemeinen enthält eine Klasse von Säuren von gegebener Atomigkeit so viel Säuregruppen von verschiedener Basicität, als es in der Zahl, welche die Atomigkeit aller dieser Säuren anzeigt, Einheiten giebt.

Man hat daher die zweiatomigen Säuren in zwei Unterabtheilungen zu bringen, nämlich in die der zweiatomigen und einbasischen und in die der zweiatomigen und zweibasischen.

Sauerstoffhaltige Radikale.

Der Versuch thut dar, dass man in den Kohlenwasserstoff-Radikalen H_2 durch O ersetzen kann, und zwar gerade so oft, als in diesen Radikalen nicht gesättigte mit H_2 verbundene Kohlenstoffatome vorkommen. So ist diese Substitution z. B. im Aethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ einmal möglich, zweimal dagegen im Aethylen $\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right.$; ebenso verhält es mit dem Glyceryl $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH\\CH_2\end{matrix}\right.$. In dem hypothetischen Radikal $C\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ würde diese Substitution viermal möglich sein und so fort.

Die sauerstoffhaltigen Radikale, die auf solche Weise entstehen, bilden eine grosse Reihe von Körpern, welche derjenigen parallel läuft, welche die Kohlenwasserstoff-Radikale bilden.

Da diese Radikale aber elektro-negativ sind, so geben sie bei ihrer Verbindung mit dem Sauerstoff Säuren; aus dieser Ursache hat man sie auch Säureradikale genannt.

Nur wenige Säureradikale sind im isolirten Zustande bekannt, es ist selbst noch nicht einmal absolut festgestellt, ob die geringe als freie Radikale beschriebene Anzahl von Körpern wirklich die Constitution besitzt, die man ihr zutheilt.

Die als freie Radikale beschriebenen Körper sind: das Benzoyl $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}$, das Cuminyl $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}$ und das Butyryl $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}$.

Man stellt diese Körper dar, indem man Natriumamalgam auf ihre Chloride einwirken lässt:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}$$

Butyrylchlorid. Natrium. Natriumchlorid. Butyryl.

oder auch indem man ihr Chlorid auf die Alkaliverbindungen desselben Radikals einwirken lässt:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzoylchlorid. Kaliumbenzoylat. Benzoyl. Kaliumchlorid.

Die erwähnten Verbindungen eines Alkalimetalls mit einem Säureradikal entstehen bei der Behandlung eines Aldehyds mit einem Alkalimetall:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}\right)$$

Benzoylaldehyd. — Kalium. — Wasserstoff. — Kaliumbenzoylat.

Eigenschaften: Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind noch sehr wenig untersucht; es ist bekannt, dass das Cuminyl bei der Behandlung mit kaustischem Kaliumhydrat in der Hitze in Cuminsäure und Cuminylwasserstoff zerfällt.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}$$

Cuminyl. — Kaliumhydrat. — Kaliumcuminat. — Cuminylwasserstoff.

Kein Radikal von einer die Zahl eins übertreffenden Atomigkeit ist in freiem Zustande bekannt.

Organische Säuren.

Die organischen Säuren sind die Hydrate der sauerstoffhaltigen Radikale. Die Menge des in ihnen enthaltenen typischen Wasserstoffs ist verschieden, daher ihre Eintheilung in ein-, zwei-, drei-...n basische Säuren.

Ausserdem hat man bei den Säuren ihre Basicität in Betracht zu ziehen, d. h. die Fähigkeit ihrer typischen Wasserstoffatome unter dem Einfluss starker Basen durch Metall ersetzt zu werden. Wie bekannt, ist die Basicität nicht stets der Atomigkeit gleich —

Es leuchtet ein, dass eine einatomige Säure stets einbasisch sein muss, doch giebt es unter den zweiatomigen Säuren ein- und zweibasische, unter den dreiatomigen ein-, zwei-, dreibasische etc. Im Allgemeinen enthält eine Klasse von Säuren von gegebener Atomigkeit so viel Säuregruppen von verschiedener Basicität, als es in der Zahl, welche die Atomigkeit ausdrückt, Einheiten giebt.

Man hat daher die zweiatomigen Säuren in zwei Unterabtheilungen zu bringen, nämlich in die der zweiatomigen und einbasischen und in die der zweiatomigen und zweibasischen.

Ebenso die Klasse der dreibasischen Säuren in drei, die vierbasischen in vier und so fort.

Zu erwähnen ist, dass noch lange nicht alle Lücken in diesen Klassen ausgefüllt sind.

Einatomige Säuren.

Diese Säuren lassen sich von den Alkoholen derselben Atomigkeit ableiten, indem in denselben O an die Stelle von H_2 tritt. Jeder Reihe von Kohlenwasserstoffen entspricht eine Reihe einatomiger Alkohole, daher entspricht ihr auch eine Reihe einatomiger Säuren.

So hat man:

Die Kohlenwasserstoffe:

C_nH_{2n+2} C_nH_{2n} C_nH_{2n-2} C_nH_{2n-4} C_nH_{2n-6} C_nH_{2n-8} ... etc.

Die Alkohole:

$C_nH_{2n+2}O$ $C_nH_{2n}O$ $C_nH_{2n-2}O$ $C_nH_{2n-4}O$ $C_nH_{2n-6}O$ $C_nH_{2n-8}O$. etc.

Die Säuren:

$C_nH_{2n}O_2$ $C_nH_{2n-2}O_2$ $C_nH_{2n-4}O_2$ $C_nH_{2n-6}O_2$ $C_nH_{2n-8}O_2$ $C_nH_{2n-10}O_2$.etc.

Von allen Säuren sind die zu den Reihen: $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_{2n}H_{n-10}O_2$ gehörigen die zahlreichsten und am vollständigsten untersuchten. In den anderen Reihen ist nur eine beschränkte Anzahl der Glieder wohl bekannt.

Da die zu den Reihen $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$ in einer grossen Anzahl ihrer Glieder eine grosse Allgemeinheit in ihren Eigenschafbekunden, betrachten wir sie im Folgenden zusammen, indem wir uns dabei begnügen, die speciellen in jeder Reihe zu betrachtenden Eigenthümlichkeiten zu erwähnen.

Die zu den Reihen $C_nH_{2n-2}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_2$ gehörigen Säuren sind in ihren Eigenschaften sowohl als in ihrer Constitution zu verschieden, um zusammen betrachtet zu werden; wir widmen ihnen daher einen besonderen Abschnitt.

Zu den Reihen: $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$ gehörige Säuren.

Darstellung. — Erste Methode: Durch Behandlung eines Alkohols mit Platinschwarz, in Berührung mit Luft, oder durch irgend ein anderes Oxydationsmittel entsteht Wasser und die entsprechende Säure:

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\overline{H}\\H\\OH\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\overline{O''}\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

Aethylalkohol. Sauerstoff. Wasser. Essigsäure.

Zweite Methode: Man behandelt die Aldehyde mit Oxyda-nsmitteln, wobei sie ein Atom Sauerstoff fixiren und in Säuren ergehen:

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\overline{O''}\\H\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\overline{O''}\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

Essigsäurealdehyd. Sauerstoff. Essigsäure.

Dritte Methode: Man lässt Kohlensäureanhydrid auf die Kalium-bindung eines Alkoholradikals einwirken:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\overline{H}\\H\\K\end{matrix}\right. + CO_2 = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\overline{H}\\H\\CO_2K\end{matrix}\right.$$

Kalium-äthyl. Kohlensäure-anhydrid. Kalium-propionat.

Die letzterwähnte Methode würde eine allgemeine sein, wenn es nicht mit Schwierigkeiten verbunden wäre, das Kalium oder Natrium mit den verschiedenen Alkoholradikalen zu vereinigen. Es ist nur gelungen, auf diese Weise die Essigsäure und die Propionsäure darzustellen:

Vierte Methode: In der aromatischen Reihe hat Kekulé die Synthese der Benzoësäure und ihrer Homologen in der Weise ausgeführt, dass er gleichzeitig Natrium und Kohlensäureanhydrid auf die einfach gebromten Kohlenwasserstoffe der unteren Reihen (Benzol, Toluol etc.) einwirken liess:

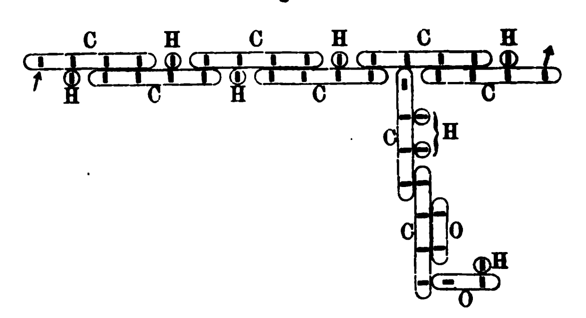
$$C_6H_5Br + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Gebromtes Benzol. Natrium. Kohlensäure-anhydrid. Natrium-bromid.

$$+ \left[\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CO_2Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}O\right]$$

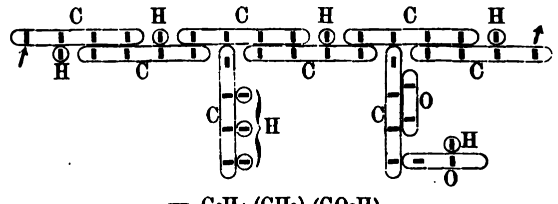
Natriumbenzoat.

Einatomige Säuren.



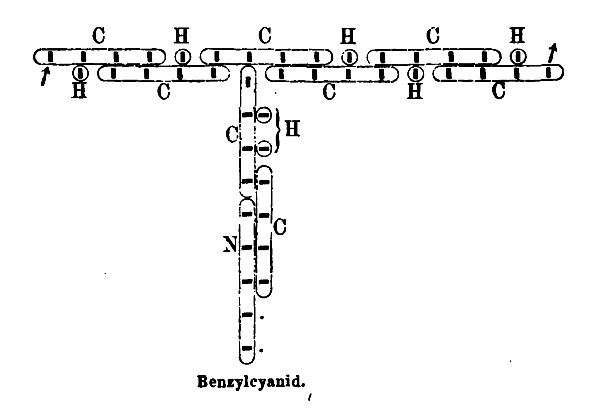
$$= C_6H_5\left(C_2\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H_2\end{matrix}\right.\right)$$

Alphatoluylsäure.



$$= C_6H_4\,(CH_3)\,(CO_2H)$$

Noad's Toluylsäure.



Benzylcyanid.

Die erwähnten Verbindungen eines Alkalimetalls mit einem Säureradikal entstehen bei der Behandlung eines Aldehyds mit einem Alkalimetall:

$$2\left(\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}\Big)$$

Benzoylaldehyd. Kalium. Wasserstoff. Kaliumbenzoylat.

Eigenschaften: Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind noch sehr wenig untersucht; es ist bekannt, dass das Cuminyl bei der Behandlung mit kaustischem Kaliumhydrat in der Hitze in Cuminsäure und Cuminylwasserstoff zerfällt.

$$\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\Big\}$$

Cuminyl. Kaliumhydrat. Kaliumcuminat. Cuminylwasserstoff.

Kein Radikal von einer die Zahl eins übertreffenden Atomigkeit ist in freiem Zustande bekannt.

Organische Säuren.

Die organischen Säuren sind die Hydrate der sauerstoffhaltigen Radikale. Die Menge des in ihnen enthaltenen typischen Wasserstoffs ist verschieden, daher ihre Eintheilung in ein-, zwei-, drei-..*n* basische Säuren.

Ausserdem hat man bei den Säuren ihre Basicität in Betracht zu ziehen, d. h. die Fähigkeit ihrer typischen Wasserstoffatome unter dem Einfluss starker Basen durch Metalle ersetzt zu werden. Wie bekannt, ist die Basicität nicht stets der Atomigkeit gleich. —

Es leuchtet ein, dass eine einatomige Säure stets einbasisch sein muss, doch giebt es unter den zweiatomigen Säuren ein- und zweibasische, unter den dreiatomigen ein-, zwei-, dreibasische etc. Im Allgemeinen enthält eine Klasse von Säuren von gegebener Atomigkeit so viel Säuregruppen von verschiedener Basicität, als es in der Zahl, welche die Atomigkeit aller dieser Säuren anzeigt, Einheiten giebt.

Man hat daher die zweiatomigen Säuren in zwei Unterabtheilungen zu bringen, nämlich in die der zweiatomigen und einbasischen und in die der zweiatomigen und zweibasischen.

$$C_5H_{12} + C^{IV}\begin{cases}Cl\\O''\\Cl\end{cases} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C\begin{cases}C_6H_{11}\\O''\\Cl\end{cases}$$

Amyl-wasserstoff. Kohlenstoff-oxychlorid. Chlor-wasserstoff. Caproyl-chlorid.

$$C_6H_6 + C^{IV}\begin{cases}Cl\\O''\\Cl\end{cases} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^{IV}\begin{cases}C_6H_5\\O''\\Cl\end{cases}$$

Benzol. Kohlenstoff-oxychlorid. Chlor-wasserstoff. Benzoyl-chlorid.

Die erwähnten Methoden sind sämmtlich allgemein. Im Folgenden werden noch einige nur für besondere Reihen anwendbare erwähnt.

Siebente Methode: Man lässt kaustisches Kaliumhydrat auf solche Körper einwirken, welche sich bei mehr oder weniger hoher Temperatur direkt damit zu verbinden im Stande sind. Es bilden sich alsdann Kaliumsalze, aus denen man mit Leichtigkeit die freie Säure darstellen kann.

Bis jetzt sind indessen nur zwei Säuren bekannt, welche sich auf diese Weise bilden können, es ist die Ameisensäure, die aus dem Kohlenoxyd entsteht, und die Campholsäure, welche sich aus dem Kampher bildet:

$$KHO + CO = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O$$

Kalium-hydrat. Kohlen-oxyd. Kalium-formiat.

$$KHO + C_{10}H_{16}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Kalium-hydrat. Kampher. Kalium-campholat.

Achte Methode: Gewisse Säuren können Wasserstoff fixiren, wobei wasserstoffreichere Säuren entstehen. Auf diese Weise gehen die Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ in die Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ über. Auch hat Kolbe auf diese Weise die Benzoësäure $C_7H_6O_2$ in Hydrobenzoësäure $C_8H_8O_2$ umgewandt.

Auch kann man, anstatt direkt den Wasserstoff zu fixen, zuerst Brom eintreten lassen und dieses dann erst durch Wasserstoff ersetzen. Auf diese Weise geht Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ in eine Säure von der Formel C_8HOO_2 über.

Diese letztere Säure entsteht auch durch die direkte Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Zimmtsäure, wie dieses durch spätere Versuche dargethan worden ist.

Neunte Methode. Durch Oxydation gewisser Kohlenwasserstoffe erhält man einige aromatische Säuren. In diesem Falle bemerkt man, dass der Kohlenwasserstoff eine seiner Seitenketten verliert, wofür die Gruppe CO_2H eintritt. Enthält der Kohlenwasserstoff nur eine einzige Seitenkette, so entsteht nur eine einatomige Säure, enthält er mehrere, so lassen sich diese der Reihe nach durch CO_2H ersetzen, wo alsdann zwei-, drei- etc. -atomige Säuren entstehen.

Zehnte Methode: Frankland und Duppa haben ein Verfahren entdeckt, nach welchem es direkt gelingt, die Essigsäure in ihre höheren Homologen zu verwandeln. Man gelangt zu diesem Resultat durch Einwirkung von Natrium auf Aethylacetat.

Das Natrium tritt im Radikal Acetyl ein- oder zweimal an die Stelle des Wasserstoffs. Lässt man auf diese Produkte Jodmethyl oder Jodäthyl einwirken, so entsteht Natriumjodid neben den Aethyläthern der verschiedenen Homologen der Essigsäure:

$$2\left(C\begin{cases}CH_3\\O\\OC_2H_5\end{cases}\right) + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + 2\left(C\begin{cases}CH_2Na\\O\\OC_2H_5\end{cases}\right)$$

Essigäther. Natrium. Wasserstoff. Aethylnatracetat.

$$C\begin{cases}CH_3\\O\\OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + C\begin{cases}CHNa_2\\O\\OC_2H_5\end{cases}$$

Essigäther. Natrium. Wasserstoff. Aethyldinatracetat.

$$C\begin{cases}C\begin{cases}Na\\H\\H\end{cases}\\O\\OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\Big\} + C\begin{cases}C\begin{cases}C_2H_5\\H\\H\end{cases}\\O\\OC_2H_5\end{cases}$$

Aethylacetat. Aethyljodid. Natriumjodid. Aethylbutyrat (Aethyläthacetat.)

$$C\begin{cases}C\begin{cases}Na\\Na\\H\end{cases}\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}CH_5\\J\end{matrix}\Big\}\right) = 2\left(\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\Big\}\right) = C\begin{cases}C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\end{cases}\\O\\OC_2H_5\end{cases}$$

Aethyldinatracetat. Methyljodid. Natriumjodid. Aethylbutyrat (Aethyldimethacetat.)

$$C\begin{cases}C\begin{cases}Na\\Na\\H\end{cases}\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\Big\}\right) = 2\left(\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\Big\}\right) + C\begin{cases}C\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{cases}\\O\\OC_2H_5\end{cases}$$

Aethyldinatracetat. Aethyljodid. Natriumjodid. Aethylcaproat (Aethyldiäthacetat.)

Bei diesen Reaktionen entstehen Säuren von derselben Zusammensetzung, gleichgültig ob man das Dinatracetat mit Jodmethyl oder das Mononatracetat mit Jodäthyl behandelt. Wahrscheinlich sind die entstehenden Säuren aber nur isomer und nicht identisch.

Bis jetzt beschränkt sich die zehnte Methode nur auf die von der Essigsäure ableitbaren Säuren.

Eigenschaften. 1) Erhitzt man eine dieser Säuren in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali zur Rothgluth, so spaltet sie sich, indem die Wasserstoffverbindung des in der homologen Reihe zunächst niedriger stehenden Alkoholradikals entsteht. So entsteht aus der Essigsäure $C_2H_4O_2$ Methylwasserstoff CH_4, aus der Benzoësäure $C_7H_6O_2$ Benzol C_6H_6.

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Methylwasserstoff.}}{CH_4}$$

Diese Eigenschaft macht sich durchweg in der aromatischen Reihe und bei der Essigsäure bemerkbar. Im Fall der anderen Säuren entstehen durch sekundäre Reaktionen Produkte, welche zwischen dem Kohlensäureanhydrid und dem Kohlenwasserstoff stehen, der Sinn der Reaktion bleibt aber nichtsdestoweniger derselbe.

2) Destillirt man ein inniges Gemenge des Calciumsalzes einer dieser Säuren mit Calciumformiat, so entsteht neben Calciumcarbonat eine Verbindung, welche durch ein Weniger von einem Sauerstoffatom von der ursprünglichen Säure unterschieden ist und welche man Aldehyd nennt.

$$\underset{\text{Calciumacetat}}{\left.\begin{matrix}(C_2H_3O_2)\\ Ca''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Calciumformat.}}{\left.\begin{matrix}(CHO)_2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O} = 2\underset{\text{Calciumcarbonat.}}{\left(\left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O_2\right)} + \underset{\text{Aldehyd.}}{2C_2H_4O}$$

3) Destillirt man das Calcium- (Barium-) -salz einer dieser Säuren für sich, so geht eine der vorher erwähnten analoge Reaktion vor sich. Es bildet sich Barium- oder Calciumcarbonat und eine Verbindung, welche das doppelte Molekül der ursprünglichen Säure weniger einem Molekül Kohlensäureanhydrid darstellt, und die man als Aceton bezeichnet.

$$\underset{\text{Calciumacetat.}}{\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Aceton.}}{C_3H_6O}$$

4) Chlor und Brom treten in diesen Säuren Atom für Atom an die Stelle des Wasserstoffs, indessen bleibt immer ein Atom Wasserstoff zurück, an dessen Stelle diese Metalloide nicht treten können. Die substituirende Einwirkung der Chlors und Broms geschieht bald

in der Kälte, bald in der Wärme, bald im diffusen Tageslicht, bald ist dazu die direkte Bestrahlung des Sonnenlichtes nöthig.

Folgende Gleichungen versinnbildlichen diese Substitutionen:

$$C_2H_4O_2 + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = C_2H_3BrO_2 + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$$

Essigsäure. Brom. Monobromessigsäure. Bromwasserstoff.

$$C_4H_8O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C_4H_6Br_2O_2$$

Buttersäure. Brom. Bromwasserstoff. Bibrombuttersäure.

In der aromatischen Reihe kann man die Bromderivate darstellen, indem man Bromdämpfe auf die Silbersalze der Säuren einwirken lässt. Es ist nicht einfach, sich von dieser Reaktion Rechenschaft zu geben, denn das Brom hat in den gebromten Säuren einen ganz anderen Platz als das Silber in den Silbersalzen; zur Erklärung muss man annehmen, dass die Reaktion in zwei Phasen zerfällt. Zunächst würde nämlich das Silbersalz der gebromten Säure neben Bromwasserstoff entstehen, welcher letztere dann weiter auf das Silbersalz der gebromten Säure einwirken müsste, indem unter Bildung von Bromsilber die organische Säure frei würde.

1) $$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}BrO\\Ag\end{matrix}\right\}O$$

Silbercuminat. Brom. Bromwasserstoff. Silberbromcuminat.

2) $$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}BrO\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}BrO\\Ag\end{matrix}\right\}O$$

Silberbromcuminat. Bromwasserstoff. Silberbromid. Bromcuminsäure.

Auch das Jod lässt sich an die Stelle des Wasserstoffs der einatomigen Säuren einführen. Man erhitzt zu diesem Zwecke die entsprechenden bromirten Verbindungen mit Kaliumjodid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_2JO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}$$

Bromessigäther. Kaliumjodid. Jodessigäther. Kaliumbromid.

Nach Kekulé ist eine solche Substitution direkt nicht möglich, denn bei Gegenwart von Jodsubstitutionsprodukten spaltet sich Jod aus der Jodwasserstoffsäure ab, indem der Körper zurückgebildet wird, aus welchem die jodirte Verbindung herstammt. Da nun das Jod kein Substitutionsprodukt bilden kann, ohne dass gleichzeitig auch Jodwasserstoffsäure entsteht, so würde eine der ersten umgekehrte

Reaktion vor sich gehen und alles würde in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden.

5) Kocht man die Chlor- und Bromderivate der Säuren mit Wasser und Silberoxyd, so verbindet sich das Chlor und Brom mit dem Silber, indem jedes Atom dieser Metalloide durch HO ersetzt wird. Die dann entstehenden neuen Säuren sind von den ursprünglichen durch eine Zahl von Sauerstoffatomen verschieden, die so gross ist wie die Zahl der ursprünglich vorhandenen Chlor- und Bromatome:

$2C_2H_3BrO_2$	+	Ag_2O	+	H_2O	=	$2AgBr$	+	$2C_2H_4O_3$
Bromessigsäure.		Silberoxyd.		Wasser.		Silberbromid.		Glycolsäure.

$C_4H_6Br_2O_2$	+	Ag_2O	+	H_2O	=	$2AgBr$	+	$C_4H_8O_4$
Dibrombuttersäure.		Silberoxyd.		Wasser.		Silberbromid.		Dioxybuttersäure.

Wie man sieht, ist die Glycolsäure $C_2H_4O_3$ durch ein Mehr von O, die Dioxybuttersäure durch ein Mehr von O_2 von der Buttersäure unterschieden. Die Trichloressigsäure und die Tribromessigsäure sind für diese Reaktionen nicht stabil genug, da ihr Molekül dabei auseinandergeht.

Bei den zur aromatischen Reihe gehörigen Säuren tauschen die gebromten Derivate der bis jetzt bekannten einatomigen Säuren ihr Brom bei Gegenwart von feuchtem Silberoxyd nicht gegen HO aus. Diese Substitution geht erst bei der Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat vor sich, wobei die Brombenzoësäure in Salicylsäure übergeht.

6) Behandelt man die einmal gechlorten und einmal gebromten Säuren mit alkoholischer Ammoniaklösung, so entsteht Ammoniumchlorid und zugleich ein Monamid der Säure, welche ein Atom Sauerstoff mehr enthält als diejenige, von welcher das gechlorte oder gebromte Produkt herstammte.

So entsteht aus der Monochloressigsäure das unter dem Namen Glycocoll bekannte Glycolmonamid, aus der Brombuttersäure ein Oxybuttersäureamid.

$C_2H_3ClO_2$	+	$2NH_3$	=	NH_4Cl	+	$C_2H_5NO_2$
Chloressigsäure.		Ammoniak.		Ammoniumchlorid.		Glycocoll.

7) Die Alkohole reagiren in der Kälte nicht auf die einatomigen Säuren dieser Reihen; erhitzt man aber beide zusammen, so tritt Wasser unter Bildung eines zusammengesetzten Aethers aus. Bei

etrachtung der Alkohole haben wir bereits bemerkt, dass, unabhän-g von den angewandten Mengen der Säuren und des Alkohols, ets ein Theil von jedem dieser Körper im freien Zustande zurück-eibt.

8) Die Chloride und Bromide sowohl als das Oxychlorid und xybromid des Phosphors wirken auf die Säuren dieser Gruppe und re Salze ein, indem das Säureradikal in das Bromid oder Chlorid rwandelt wird.

$$C_7H_6O_2 + PCl_5 = PCl_3O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzoësäure. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Benzoylchlorid. Chlorwasserstoff.

$$3(C_7H_6O_2) + PCl_3O = PH_3O_4 + 3\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Benzoësäure. Phosphoroxychlorid. Phosphorsäure. Benzoylchlorid.

$$3(C_2H_4O_2) + PCl_3 = PH_3O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Essigsäure. Phosphortrichlorid. Phosphorige Säure. Acetylchlorid.

9) Diese Chloride der Säureradikale zersetzen sich mit Wasser nter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und derjenigen Säuren, deren uerstoffhaltiges Radikal sie enthalten.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Cl\end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Valerylchlorid. Wasser. Chlorwasserstoff. Valeriansäure.

10) In Berührung mit Alkoholen bilden diese Chloride Chlorwasserstoffsäure und einen zusammengesetzten Aether:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzoylchlorid. Alkohol. Aethylbenzoat. Chlorwasserstoff.

11) Erhitzt man sie während mehrerer Tage in zugeschmolzenen Röhren mit Phosphorperchlorid auf 200^0, so erleiden die Chloride doppelte Zersetzung. Es bildet sich Phosphoroxychlorid und eine Verbindung, welche drei Atome Chlor enthält, und das dreimal gechlorte Derivat des fundamentalen Kohlenwasserstoffs darstellt.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl_5 = PCl_3O + C_4H_7Cl_3$$

Butyrylchlorid. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid.

Die Verbindung $C_4H_7Cl_3$ ist isomer, vielleicht auch identisch mit dem dreimal gechlorten Derivat des fundamentalen Kohlenwasserstoffs der Butylreihe C_4H_{10}.

12) Die Chloride wirken auf Ammoniakgas mit Heftigkeit ein; es entsteht Ammoniumchlorid und das der Säure, deren Radikal im angewandten Chlorid vorhanden war, entsprechende Amid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2NH_3 = NH_4Cl + C_2H_5NO$$

Acetylchlorid. Ammoniak. Ammoniumchlorid. Acetamid.

13) Destillirt man die Säurechloride mit einem Salz der Säure, deren Radikal sie enthalten, so entsteht ein Metallchlorid und das Anhydrid der Säure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acetylchlorid. Kaliumacetat. Essigsäureanhydrid. Kaliumchlorid.

Destillirt man sie mit dem Kaliumsalz einer anderen Säure als die ist, deren Radikal sie enthalten, so entsteht ein gemischtes Anhydrid, welches die Radikale der beiden verschiedenen Säuren enthält:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acetylchlorid. Kaliumbenzoat. Essigbenzoësäureanhydrid. Kaliumchlorid.

Diese Anhydride lassen sich auch darstellen, indem man das ganz trockene Bleisalz der Säure, deren Anhydrid man haben will, mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren während mehrerer Tage auf 165° erhitzt.

$$2\left(Pb''\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.\right) + CS_2 = 2PbS + CO_2$$

Bleiacetat. Schwefelkohlenstoff. Bleisulfid. Kohlensäureanhydrid.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

Essigsäureanhydrid.

Bei dieser Reaktion muss man zur Vermeidung von Explosionen die Röhre täglich öffnen um das gebildete Kohlensäureanhydrid in Freiheit zu setzen.

14) Die Säureanhydride verwandeln sich bei Gegenwart eines eigentlichen Aethers durchweg in zusammengesetzte Aether. In

Gegenwart von Alkoholen entsteht ein Gemenge des zusammengesetzten Aethers und der normalen Säure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right)$$

Essigsäure-anhydrid. Aethyl-oxyd. Aethyl-acetat.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure-anhydrid. Alkohol. Aethyl-acetat. Essig-säure.

15) Die Anhydride der Säuren geben bei Einwirkung von Ammoniak ein Gemenge von Amid und Ammoniumsalz:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\NH_4\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Benzoësäure-anhydrid. Ammoniak. Ammonium-benzoat. Benzamid.

Ist das angewandte Anhydrid ein gemischtes, so geht ein Radikal vollständig in die Amidverbindung, das andere in das Ammoniumsalz über.

16) Bei der Einwirkung des Chlors spalten sich die Anhydride der einbasischen Säuren. Eines der beiden Radikale wird in das Chlorid verwandelt, während der aus dem anderen Radikal und dem typischen Sauerstoff bestehende Rest sich mit einem zweiten Chloratom unter Bildung des einmal gechlorten Derivates der normalen Säure vereinigt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure-anhydrid. Chlor. Acetyl-chlorid. Chloressig-säure.

Lässt man anstatt des Chlors Chlorwasserstoffsäure einwirken, so geht die Reaktion in derselben Art vor sich, es entsteht aber an Stelle des einmal gechlorten Derivats der normalen Säure letztere selbst.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure-anhydrid. Chlor-wasserstoff. Acetyl-chlorid. Essig-säure.

17) Mit Wasser gehen diese Anhydride doppelte Zersetzung ein, indem auf jedes Molekül des Anhydrids zwei Moleküle Säurehydrat entstehen.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Essigsäure-anhydrid. — Wasser. — Essigsäure.

18) Bei der Behandlung mit Unterchlorigsäureanhydrid bilden diese Anhydride ein gemischtes Oxyd, welches Chlor und das Säureradikal enthält.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O\right)$$

Essigsäure-anhydrid. — Unterchlorigsäureanhydrid. — Acetylchloroxyd (Chloracetat.)

Diese Verbindungen sind mit den einfach gechlorten Säuren isomer, welchen die Anhydride, aus denen sie sich ableiten lassen, entsprechen.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlor-acetyloxyd. — Monochlor-essigsäure.

19) Die einbasischen Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ (Fettsäuren) können saure Salze bilden in der Art, dass sich ein Molekül Säure neben ein Molekül des neutralen Salzes lagert. Indessen lassen sich diese Verbindungen kaum als wahre atomistische Verbindungen ansehen, und sind wohl mehr neutrale Salze, in welchen eine gewisse Menge Säure die Rolle des Krystallwassers spielt.

Der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ angehörige Säuren.

Darstellung. Die natürlich vorkommenden Säuren dieser Reihe sind, jede nach einer besonderen Methode, dargestellt worden. Die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ wurde durch Verseifung des Oels erhalten, die Brenzterebinsäure entsteht durch Erhitzen der Terebinsäure, die Angelikasäure kommt fertig gebildet in der Angelikawurzel vor; die Crotonsäure $C_4H_6O_2$ bildet sich bei der Verseifung des Oels von Croton tiglium, die Acrylsäure $C_3H_4O_2$ entsteht durch Oxydation des Acrylaldehyds C_3H_4O mit Silberoxyd. Der Aldehyd selbst entsteht durch die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Glycerin.

Ferner hat man auch eine mit der Oelsäure isomere Säure dargestellt, indem man Bromstearinsäure mit Silberoxyd behandelte.

$$2\left(\begin{matrix}C_{18}H_{34}BrO\\H\end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\} O = 2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O$$

Bromstearinsäure. Silberoxyd. Silberbromid. Wasser.

$$+ 2\left(\begin{matrix}C_{18}H_{33}O\\H\end{matrix}\Big\} O\right)$$

Iso-ölsäure.

Bis jetzt sind uns noch keine allgemeinen Methoden vorgekommen; es ist aber Frankland gelungen, die Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O$ synthetisch darzustellen. Freilich erhält man nach diesem Verfahren nicht die eigentlichen Säuren dieser Reihe, sondern nur deren Isomere. Nichtsdestoweniger hat diese Synthese uns einen so tiefen Einblick in die Constitution dieser Säuren, seien sie natürlich vorkommende oder künstliche, verschafft, dass Frankland auch die Synthese der natürlich vorkommenden zu realisiren hofft.

Wie wir bei Gelegenheit der zweiatomigen und einbasischen Säuren sehen werden, hat Frankland Säuren erhalten, die durch Substitution von zwei Atomen Methyl, oder von zwei Atomen Aethyl, oder von einem Atom Methyl und einem Atom Aethyl in der Oxalsäure entstanden sind.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\O\\OH\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\C_2H_5\\C_2H_5\\O\\OH\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\C_2H_5\\CH_3\\O\\OH\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\CH_3\\CH_3\\O\\OH\end{matrix}\right.$$

Oxalsäure. Diäthoxalsäure. Aethomethoxalsäure. Dimethoxalsäure.

Bei der Behandlung der Aether dieser Säuren, sei es mit Phosphorsäureanhydrid, sei es mit Phosphorprotochlorid, verlieren sie je ein H_2O. Dieses Wasser bildet sich auf Kosten von einem der beiden Hydroxyle und einem Wasserstoffatom in einem der Alkoholradikale. Letzteres Radikal wird dann zweiatomig und sättigt die durch den Austritt von OH frei gewordene eine Affinität des Kohlenstoffs.

$$3\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\C_2H_5\\C_2H_5\\O\\OC_2H_5\end{matrix}\right.\right) + P\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. = PO'''\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

Aethyldiäthoxalat. Phosphorprotochlorid. Phosphorige Säure. Chlorwasserstoff.

$$+ 3\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4''\\O\\OC_2H_5\end{matrix}\right.\right)$$

Aethyläthylcrotonat.

$$\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}\begin{cases}OH\\C_2H_5\\CH_3\\\overline{\quad}\\O\\OC_2H_5\end{cases} + P_2O_5 = \left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}\begin{cases}CH_3\\C_2H_4''\\\overline{\quad}\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2\left(PO'''\begin{cases}O''\\OH\end{cases}\right)$$

Aethyl-äthomethoxalat. Phosphor-säureanhydrid. Aethyl-methylcrotonat. Metaphosphor-säure.

$$3\left[\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}\begin{cases}OH\\CH_3\\CH_3\\\overline{\quad}\\O\\OC_2H_5\end{cases}\right] + P\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} = PO'''\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases} + 3\left[\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}\begin{cases}CH_3\\CH_2''\\\overline{\quad}\\O\\OC_2H_5\end{cases}\right]$$

Aethyl-dimethoxalat. Phosphor-protochlorid. Phosphorige Säure. Aethyl-methylacrylat.

$$+ 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Chlorwasserstoff.

Schliesslich wollen wir hier auch noch der Darstellung einer Säure von der Formel $C_4H_6O_2$ erwähnen, welche mit den vorhergehenden isomer oder identisch ist und welche Claus erhielt, indem er Allylcyanid mit kaustischem Kaliumhydrat kochte:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + C_4H_5KO_2$$

Allyl-cyanid. Kalium-hydrat. Wasser. Ammoniak. Kalium-crotonat.

Eigenschaften. 1) Wahrscheinlich fixiren die natürlichen sowohl als die künstlichen Säuren dieser Reihe bei der Behandlung mit Brom direkt zwei Atome des letzteren, indem die zweimal gebromten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O$ enstehen.

$$C_4H_6O_2 + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = C_4H_6Br_2O_2$$

Croton-säure. Brom. Bibrom-buttersäure.

2) Die natürlichen Säuren verbinden sich bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff mit letzterem und gehen in die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O$ über.

$$C_4H_6O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C_4H_8O_2$$

Croton-säure. Wasser-stoff. Butter-säure.

Wahrscheinlich verhalten sich die künstlichen Säuren in derselben Weise.

3) Mit schmelzendem Kaliumhydrat behandelt, entwickeln sowohl die natürlichen als auch die künstlichen hierher gehörigen Säuren Wasserstoff und gehen in die Kaliumsalze von zweien in die Reihe $C_nH_{2n}O_2$ gehörigen Säuren über.

$$\underset{\text{Oelsäure.}}{C_{18}H_{34}O_2} + 2\left(\underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O}\right) = \underset{\text{Kaliumpalmitat.}}{C_{16}H_{31}KO_2} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Constitution. Um die Constitution dieser Säuren zu verstehen, muss man zunächst die Art und Weise in das Auge fassen, nach der sie bei der Behandlung mit Kaliumhydrat zerfallen.

Bei der Betrachtung der Acrylsäure, der letzten dieser Reihe sieht man nun, dass Isomeren bei derselben nicht möglich sind, da kein Radikal in ihre Formel $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\CH_2''\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.$ eintreten kann, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern. Nicht so würde es bei ihren Homologen sein, da man die Säure $C_4H_6O_2$ ebensowohl

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2''\\\hline O\\OH\end{matrix}\right. \quad \text{als} \quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_4''\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.$$

schreiben kann.

Wir wissen, dass die Acrylsäure bei Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat unter Wasserstoffentwickelung in Kaliumformiat und Kaliumacetat zerfällt. Diese Reaktion kann man auf zwei verschiedene Arten auffassen. Entweder wird die in der Acrylsäure vorhandene Gruppe CH_2 durch H_2 ersetzt und man erhält die Essigsäure, die Gruppe geht, unter Absorption von O_2, selbst in Ameisensäure über.

Eine solche Reaktion wird durch die folgende Gleichung versinnlicht:

$$1)\quad \underset{\text{Acrylsäure.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\CH_2''\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Essigsäure.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H_2\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

$$C_2\left\{\begin{matrix} OH \\ C_2H_5 \\ CH_3 \\ \overline{} \\ O \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. + P_2O_5 = C_2\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_4'' \\ O \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\left(PO'''\left\{\begin{matrix} O'' \\ OH \end{matrix}\right.\right)$$

Aethyläthomethoxalat. Phosphorsäureanhydrid. Aethylmethylcrotonat. Metaphosphorsäure.

$$3\left[C_2\left\{\begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \overline{} \\ O \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.\right] + P\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right. = PO'''\left\{\begin{matrix} H \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + 3\left[C_2\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2'' \\ \overline{} \\ O \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.\right]$$

Aethyldimethoxalat. Phosphorprotochlorid. Phosphorige Säure. Aethylmethylacrylat.

$$+ 3\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\Big)$$

Chlorwasserstoff.

Schliesslich wollen wir hier auch noch der Darstellung einer Säure von der Formel $C_4H_6O_2$ erwähnen, welche mit den vorhergehenden isomer oder identisch ist und welche Claus erhielt, indem er Allylcyanid mit kaustischem Kaliumhydrat kochte:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C_4H_5KO_2$$

Allylcyanid. Kaliumhydrat. Wasser. Ammoniak. Kaliumcrotonat.

Eigenschaften. 1) Wahrscheinlich fixiren die natürlichen sowohl als die künstlichen Säuren dieser Reihe bei der Behandlung mit Brom direkt zwei Atome des letzteren, indem die zweimal gebromten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O$ enstehen.

$$C_4H_6O_2 + \left.\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\} = C_4H_6Br_2O_2$$

Crotonsäure. Brom. Bibrombuttersäure.

2) Die natürlichen Säuren verbinden sich bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff mit letzterem und gehen in die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O$ über.

$$C_4H_6O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C_4H_8O_2$$

Crotonsäure. Wasserstoff. Buttersäure.

$$\begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} H \\ C_2H_4'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \qquad\qquad \begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Nach der ersteren muss sie mit Kaliumhydrat in zwei Moleküle Essigsäure zerfallen, nach der zweiten muss sich ein Gemenge von Propionsäure und Ameisensäure bilden. Da nun die Crotonsäure beim Erhitzen mit Kaliumhydrat nur Essigsäure liefert, während ihr künstliches Isomer sich in ein Gemenge von Ameisensäure und Propionsäure spaltet, so hat die erstere dieser Säuren, die Crotonsäure, die Formel: $\begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} H \\ C_2H_4'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$ und die andere, die Metacrylsäure, die Formel: $\begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$, sie stellt also Acrylsäure dar, in welcher ein nicht typisches Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist.

Gehen wir jetzt zum zweiten Homolog der Acrylsäure über, so stellen sich für dasselbe drei mögliche Formeln heraus:

$$\begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} H \\ C_3H_6'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right., \qquad \begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_4'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \quad \text{und} \quad \begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ CH_2'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right..$$

Von diesen drei Formeln ist die letzte zu verwerfen, da sie der Umwandlung der bekannten Säuren von dieser Zusammensetzung in Essigsäure und Propionsäure keine Rechnung trägt.

Von den beiden anderen gehört die zweite der Methylcrotonsäure an, wie man aus der Art, in der die Atome zusammengestellt sind, ersieht; es bleibt demnach für die Angelikasäure nur die erstere Formel übrig.

Das dritte Homolog der Acrylsäure lässt sich durch folgende vier Formeln darstellen:

$$\begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} H \\ C_4H_8'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right., \quad \begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_6'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right., \quad \begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_4'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right., \quad \begin{array}{r} \\ C \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH_2'' \\ \hline O \\ OH \end{array}\right..$$

Die Art und Weise, in welcher Kaliumhydrat auf die bekannten Säuren dieser Art einwirkt, schliesst direkt die zweite und vierte dieser rationellen Formeln aus, denn es bildet sich in der That bei der Zersetzung Essigsäure und Buttersäure, während sich nach den Formeln nur Propionsäure oder ein Gemenge von Valeriansäure und Ameisensäure bilden könnte.

Von den übrig gebliebenen zwei Formeln gehört die eine der synthetisch dargestellten Säure $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4'' \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right.$ an, die andere ist die der Brenzterebinsäure $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ C_4H_8'' \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right.$.

Bei der Oelsäure werden sich 16 verschiedene rationelle Formeln aufstellen lassen und auch von allen diesen sind es nur zwei, welche sich mit der Art, wie diese mit Kaliumhydrat zerfällt, in Uebereinstimmung bringen lassen, es sind die Formeln:

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ C_{16}H_{32}'' \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_{11}H_{29} \\ C_2H_4'' \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right. .$$

Da Frankland die Synthese keiner Säure gelungen ist, welche mit der Oelsäure gleiche Zusammensetzung hat, ist es nicht möglich zwischen diesen beiden Formeln zu zu wählen, immerhin ist aber die erstere wahrscheinlicher, da die natürlichen Säuren dieser Reihe alle nur ein Alkoholradikal in ihrem Molekül haben.

Es bleibt jetzt nur die Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ übrig. Diese Säure weicht in ihren Eigenschaften so bedeutend von den bis jetzt erwähnten ab, dass man sie nicht derselben Gruppe einreihen kann. Sie scheint viel vollständiger gesättigt zu sein.

Note. Bei der Betrachtung der vorhergehenden Formeln kann man sich fragen, ob da, wo wir nur zwei, drei . . . . *n* Formeln angenommen haben, nicht vielleicht eine grössere Anzahl möglich ist.

So würde man beispielsweise neben der Angelikasäure und der Methylcrotonsäure:

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} H \\ \underline{C_3H_6''} \\ O \\ OH \end{array} \right. \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ \underline{C_2H_4''} \\ O \\ OH \end{array} \right.$$

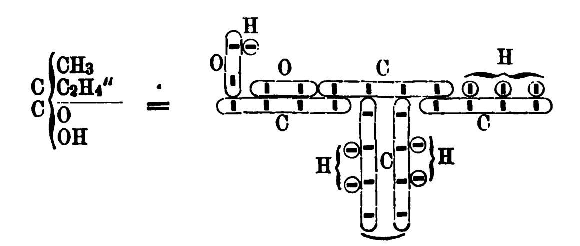
Angelikasäure. Methylcrotonsäure.

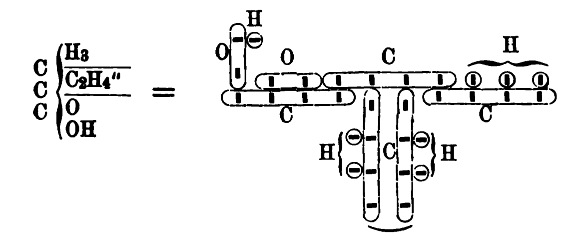
sich noch eine dritte von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C \\ C \\ C \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \underline{H_3} \\ \underline{C_2H_4''} \\ O \\ OH \end{array} \right.$$

denken können.

Dieses ist eine Täuschung, da diese Formel ganz mit derjenigen der Methylcrotonsäure übereinkommt. Hiervon überzeugt man sich, wenn man die beiden letzten Formeln in molekulare Symbole überträgt.





Die Acrylsäure und ihre natürlichen Homologen haben die Formeln:

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} H \\ \underline{CH_2''} \\ O \\ OH \end{array} \right. , \quad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} H \\ \underline{C_2H_4''} \\ O \\ OH \end{array} \right. , \quad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} H \\ \underline{C_3H_6''} \\ O \\ OH \end{array} \right. \ldots\ldots \text{ etc.}$$

Die Verbindung $C_4H_7Cl_3$ ist isomer, vielleicht auch identisch mit dem dreimal gechlorten Derivat des fundamentalen Kohlenwasserstoffs der Butylreihe C_4H_{10}.

12) Die Chloride wirken auf Ammoniakgas mit Heftigkeit ein; es entsteht Ammoniumchlorid und das der Säure, deren Radikal im angewandten Chlorid vorhanden war, entsprechende Amid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2NH_3 = NH_4Cl + C_2H_5NO$$

Acetylchlorid. Ammoniak. Ammoniumchlorid. Acetamid.

13) Destillirt man die Säurechloride mit einem Salz der Säure, deren Radikal sie enthalten, so entsteht ein Metallchlorid und das Anhydrid der Säure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acetylchlorid. Kaliumacetat. Essigsäureanhydrid. Kaliumchlorid.

Destillirt man sie mit dem Kaliumsalz einer anderen Säure als die ist, deren Radikal sie enthalten, so entsteht ein gemischtes Anhydrid, welches die Radikale der beiden verschiedenen Säuren enthält:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acetylchlorid. Kaliumbenzoat. Essigbenzoësäureanhydrid. Kaliumchlorid.

Diese Anhydride lassen sich auch darstellen, indem man das ganz trockene Bleisalz der Säure, deren Anhydrid man haben will, mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren während mehrerer Tage auf 165^0 erhitzt.

$$2\left(Pb''\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.\right) + CS_2 = 2PbS + CO_2$$

Bleiacetat. Schwefelkohlenstoff. Bleisulfid. Kohlensäureanhydrid.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

Essigsäureanhydrid.

Bei dieser Reaktion muss man zur Vermeidung von Explosionen die Röhre täglich öffnen um das gebildete Kohlensäureanhydrid in Freiheit zu setzen.

14) Die Säureanhydride verwandeln sich bei Gegenwart eines eigentlichen Aethers durchweg in zusammengesetzte Aether. In

Gegenwart von Alkoholen entsteht ein Gemenge des zusammengesetzten Aethers und der normalen Säure:

$$\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r}C_2H_5\\C_2H_5\end{array}\right\}O = 2\left(\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\C_2H_5\end{array}\right\}O\right)$$

Essigsäureanhydrid. — Aethyloxyd. — Aethylacetat.

$$\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r}C_2H_5\\H\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\C_2H_5\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\H\end{array}\right\}O$$

Essigsäureanhydrid. — Alkohol. — Aethylacetat. — Essigsäure.

15) Die Anhydride der Säuren geben bei Einwirkung von Ammoniak ein Gemenge von Amid und Ammoniumsalz:

$$\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{array}\right\}O + 2NH_3 = \left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\NH_4\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\H\\H\end{array}\right\}N$$

Benzoësäureanhydrid. — Ammoniak. — Ammoniumbenzoat. — Benzamid.

Ist das angewandte Anhydrid ein gemischtes, so geht ein Radikal vollständig in die Amidverbindung, das andere in das Ammoniumsalz über.

16) Bei der Einwirkung des Chlors spalten sich die Anhydride der einbasischen Säuren. Eines der beiden Radikale wird in das Chlorid verwandelt, während der aus dem anderen Radikal und dem typischen Sauerstoff bestehende Rest sich mit einem zweiten Chloratom unter Bildung des einmal gechlorten Derivates der normalen Säure vereinigt.

$$\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r}Cl\\Cl\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}C_2H_2ClO\\H\end{array}\right\}O$$

Essigsäureanhydrid. — Chlor. — Acetylchlorid. — Chloressigsäure.

Lässt man anstatt des Chlors Chlorwasserstoffsäure einwirken, so geht die Reaktion in derselben Art vor sich, es entsteht aber an Stelle des einmal gechlorten Derivats der normalen Säure letztere selbst.

$$\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r}H\\Cl\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\H\end{array}\right\}O$$

Essigsäureanhydrid. — Chlorwasserstoff. — Acetylchlorid. — Essigsäure.

17) Mit Wasser gehen diese Anhydride doppelte Zersetzung ein, indem auf jedes Molekül des Anhydrids zwei Moleküle Säurehydrat entstehen.

Säuren sind fast alle unlöslich, man bereitet sie durch doppelte Zersetzung eines ihrer löslichen Salze mit Bleiacetat.

Bekannte einatomige Säuren. — Es sind folgende:

1) In der Reihe $C_nH_{2n}O_2$:

Die Ameisensäure CH_2O_2, die dem Methylalkohol CH_4O entspricht.

Die Essigsäure $C_2H_4O_2$, dem Aethylalkohol C_2H_6O entsprechend.

Die Propionsäure $C_3H_6O_2$, entsprechend dem Propylalkohol C_3H_8O.

Die Buttersäure $C_4H_8O_2$, dem Butylalkohol $C_4H_{10}O$ entsprechend.

Die Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$, dem Amylalkohol $C_5H_{12}O$ entsprechend.

Die Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, dem Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ entsprechend.

Die Oenansäure $C_7H_{14}O_2$, dem Heptylalkohol $C_7H_{16}O$ entsprechend.

Die Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$, dem Octylalkohol $C_8H_{18}O$ entsprechend.

Die Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$, dem Nonylalkohol $C_9H_{20}O$* entsprechend.

Die Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, dem Decylalkohol $C_{10}H_{22}O$* entsprechend.

Die Laurostearinsäure $C_{12}H_{24}O_2$, die dem Dodecylalkohol $C_{12}H_{26}O$* entspricht.

Die Coccinsäure $C_{13}H_{26}O_2$, dem Tridecylalkohol $C_{13}H_{28}O$* entsprechend.

Die Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$, die dem Tetradecylalkohol $C_{14}H_{30}O$* entspricht.

Die Bensäure $C_{15}H_{30}O_2$ (?), die dem Pentadecylalkohol $C_{15}H_{32}O$* entspricht.

Die Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, entsprechend dem Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$.

Die Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ (?), entsprechend dem Heptadecylalkohol $C_{17}H_{36}O$*.

Die Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, entsprechend dem Octodecylalkohol $C_{18}H_{38}O$*.

Die Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$, dem Alkohol $C_{20}H_{42}O_2$* entsprechend.

Die Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, entsprechend dem Cerotylalkohol $C_{27}H_{56}O$.

Die Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$, entsprechend dem Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$.

Wir haben die Alkohole, welche bis jetzt noch unbekannt sind, obwohl man ihre Säuren kennt, mit einem Stern (*) bezeichnet und haben die Ben- und die Margarinsäuren mit einem Fragezeichen versehen, da Heinz den bis jetzt als Margarinsäure bezeichneten Körper als ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsänre herausgestellt hat.

2) In der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$:

Die Acrylsäure $C_3H_4O_2$, dem Allylalkohol C_3H_6O entsprechend,

Die Crotonsäure und ihr Isomer, die Methacrylsäure $C_4H_6O_2$, den beiden isomeren Alkoholen C_4H_8O* entsprechend.

Die Angelikasäure und ihr Isomer, die Methylcrotonsäure $C_5H_8O_2$, den beiden isomeren Alkoholen $C_5H_{10}O$* entsprechend.

Die Brenzterebinsäure und ihr Isomer, die Aethylcrotonsäure, $C_6H_{10}O_2$ den beiden isomeren Alkoholen $C_6H_{12}O$* entsprechend.

Die Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$, dem Mentholalkohol $C_{10}H_{20}O$* entsprechend.

Die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, dem Alkohol $C_{18}H_{36}O$* entsprechend.

3) In der Reihe $C_nH_{2-4}O_2$:

Die Sorbinsäure und die Parasorbinsäure $C_6H_8O_2$, den beiden isomeren Alkoholen $C_6H_{10}O$* entsprechend.

Die Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, dem Campholalkohol (Borneol) $C_{10}H_{18}O$ entsprechend.

4) In der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$:

Die Hydrobenzoësäure $C_7H_8O_2$, dem Alkohol $C_7H_{10}O_2$* entsprechend.

5) In der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$:

Die Benzoësäure $C_7H_6O_2$, dem Benzylalkohol C_7H_8O entsprechend.

Die Toluylsäure und die Alphatoluylsäure $C_8H_8O_2$, dem Toluylalkohol $C_8H_{10}O$ und einem zweiten unbekannten Alkohol von derselben Zusammensetzung entsprechend.

Die Xylensäure und die Alphaxylensäure $C_9H_{10}O_2$, den beiden isomeren Alkoholen $C_9H_{12}O$ entsprechend.

Die Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$, dem Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ entsprechend.

Die Alphacymensäure $C_{11}H_{14}O_2$, dem Cymenylalkohol $C_{11}H_{16}O$* entsprechend.

6) In der Reihe $C_nH_{2n-10}O_2$:

Die Zimmtsäure und ihr Isomer, die Atropinsäure $C_9H_8O_2$, dem Zimmtalkohol $C_9H_{10}O$ und einem unbekannten Isomer dieses Alkohols entsprechend.

Betrachtung der hervorragendsten einatomigen Säuren.

Ameisensäure. — Darstellung: Zur Darstellung dieser Säure giebt es mehrere Methoden: Sie entsteht gewöhnlich bei der Oxydation organischer Substanzen. Jetzt stellt man sie meistens durch Zersetzung der Oxalsäure vermittelst Glycerin dar. Letzteres zersetzt die Oxalsäure auf catalytischem Wege in Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid, ohne sich dabei selbst zu verändern.

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

Man setzt zu diesem Zwecke einer wässrigen Oxalsäurelösung Glycerin zu und destillirt. Ist eine gewisse Menge der Flüssigkeit übergegangen, so fügt man von neuem eine Oxalsäurelösung hinzu, und so fort.

Zur Darstellung der normalen Ameisensäure CH_2O_2, im vollständig wasserfreien Zustande, sättigt man das saure Destillat mit Bleioxyd, dampft zur Trockne ein und trocknet das so erhaltene Formiat wohl.

Bringt man letzteres in eine Glasröhre, die man auf dem Sandbade erhitzt, und leitet durch dieselbe einen Strom trocknen Schwefelwasserstoffs, so entsteht Bleisulfid und reine Ameisensäure, die man in einer abgekühlten Vorlage auffängt.

$$\underset{\text{Bleiformiat.}}{\left.\begin{matrix}(CHO)_2\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Bleisulfid.}}{\left.\begin{matrix}Pb''\\S\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Die synthetische Darstellung der Ameiseneäure ist Berthelot in der Weise gelungen, dass er Kohlenoxyd mit Kaliumhydrat längere Zeit erwärmte.

Durch Vereinigung dieser Körper bildet sich alsdann Kaliumformiat, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure die verdünnte Säure liefert. Letztere wird dann auf dem beschriebenen Wege in den reinen Zustand übergeführt.

$$\underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO''} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumformiat.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O}$$

Kolbe hat das Kaliumformiat und deshalb auch die Ameisensäure dargestellt, indem er einen Strom von Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf über Kalium leitete.

$$\underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kalium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{2CO''O} = \underset{\text{Kaliumbicarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumformiat.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O}$$

Auch durch Erhitzen der Cyanwasserstoffsäure mit einer alkolischen Lösung von Kaliumhydrat im Ueberschuss erhält man Kaliumformiat:

$$\underset{\text{Cyanwasserstoffsäure.}}{\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumformiat.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Die letztere Reaktion ist derjenigen durchaus analog, nach welcher man die Homologen der Ameisensäure aus Kaliumhydrat und den Cyanwasserstoffsäureäthern darstellt. Man kann das Wasser als das erste Glied der Alkoholreihe von der Formel $C_nH_{2n+2}O$ ansehen, denn zieht man CH_2 von der Formel des Methylalkohols CH_4O ab, so bleibt H_2O, was auch mit der für diese Alkohole angenommenen allgemeinen Formel übereinstimmt, wenn man $n=0$ macht. Man kann auch die Cyanwasserstoffsäure mit einem Cyanwasserstoffäther in Zusammenhang bringen und erhält demnach bei der Einwirkung derselben auf Alkalien die Säure, welche dem ersten Homolog des Wassers, nämlich dem Methylalkohol entspricht.

Auch bei der Behandlung von Chloroform mit weingeistigem Kaliumhydrat entsteht Kaliumformiat neben Kaliumchlorid.

$$\underset{\text{Chloroform.}}{CHCl_3} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kaliumformiat.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Eigenschaften. 1) Wasserentziehende Mittel, wie z. B. Schwefelsäure, zersetzen die Ameisensäure unter Entwickelung von Kohlenoxyd:

$$\underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

2) Chlor und Brom bemächtigen sich des Wasserstoffs der Ameisensäure, ohne aber an Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs einzutreten, wie dies bei den höheren Homologen dieser Reihe der Fall ist. Das Molekül zerfällt vollständig, indem ein Gemenge von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäuregas und Kohlensäureanhydrid entsteht.

$$\underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

3) Oxydirende Mittel bewirken eine ähnliche Reaktion. Sie bemächtigen sich unter Wasserbildung des Wasserstoffs der Ameisensäure, während gleichzeitig Kohlensäureanhydrid frei wird. Die Ameisensäure hat ein so grosses Bestreben, in diesem Sinne zu zerfallen, dass sie als ein reducirendes Mittel auftritt. Sie reducirt z. B. Silber- oder Quecksilbernitrat, wenn man sie mit diesen Salzen erhitzt, so dass die Metalle niedergeschlagen werden.

4) Mit starken Basen geht die Ameisensäure unter Wasserstoffentwickelung in Oxalsäure über.

$$\underset{\text{Ameisensäure.}}{2CH_2O_2} + \underset{\text{Baryt.}}{BaO} = \underset{\text{Bariumoxalat.}}{C_2Ba''O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Erhitzt man sehr stark, so geht das gebildete Oxalat weiter unter Kohlenoxydentwickelung in Carbonat über.

Da die Oxalsäure durch nascirenden Wasserstoff leicht in Glycolsäure umgewandelt werden kann, welche letztere leicht in Essigsäure übergeht, so ist die Einwirkung starker Basen auf die Ameisensäure das Mittel von der Ameisensäurereihe auf die Essigsäurereihe überzugehen.

Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Darstellung. 1) Mit Wasser verdünnte Essigsäure ist der Hauptbestandtheil des Essigs, sie verdankt ihre Entstehung der Oxydation des im Wein vorhandenen Alkohols.

$$\underset{\text{Alkohol.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Essigsäure.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Auch bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen, vornehmlich des Holzes, entsteht Essigsäure in beträchtlicher

Menge, so dass man bei weitem die grösste Menge der industriell verwertheten Essigsäure nach dieser Methode erhält.

Um den Alkohol in Essigsäure umzuwandeln, kann man Platinschwarz anwenden. Er geht besonders leicht im verdünnten Zustande in Essigsäure über. Pasteur hat neuerlich gezeigt, dass der Uebergang des Alkohols in Essigsäure, nicht wie man bis dahin allgemein glaubte, blos durch die Einwirkung der Luft in Gegenwart poröser Körper Statt findet, sondern dass hierbei ein besonderes Ferment mitwirkt, das man in den Fässern findet, in welchen man den Essig darstellt, und dass man schon lange als Essigmutter bezeichnete.

In grossem Maassstabe stellt man den Essig in der Weise dar, dass man Alkohol oder Wein durch ein grosses, aufrechtstehendes Fass giesst, das mit Hobelspänen angefüllt ist. Bei dieser, die Schnellessigfabrikation genannten Methode vermehren die Hobelspäne die Oberfläche der alkoholischen Flüssigkeit und begünstigen die Oxydation. Immerhin aber hat diese erst Statt, wenn die Hobelspäne schon mit Essigmutter bedeckt sind, so dass man bei Aufstellung eines neuen Apparates dafür Sorge tragen muss, durch die Späne zunächst Essig hindurch zu giessen, der dieses Ferment enthält. —

Bei der Destillation des Essigs befreit man ihn zwar von fremden Beimengungen, erhält ihn aber sehr verdünnt. Um ihn ganz concentrirt zu erhalten, sättigt man ihn mit einer Base, Kalium- oder Natriumhydrat, dampft zur Trockne ein, schmilzt das Acetat zur Entfernung letzter Spuren von Feuchtigkeit und destillirt es mit Schwefelsäure. Um es von Spuren mit übergerissener Schwefelsäure zu befreien, schüttelt man es mit Bariumacetat und destillirt es nochmals.

Die so dargestellte Essigsäure ist aber immer noch nicht ganz wasserfrei; um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, lässt man sie in einer Kältemischung gefrieren und dann wieder schmelzen, wobei man die zuerst flüssig werdenden Portionen der Säure entfernt. Hat man diese Operation zwei- oder dreimal wiederholt, so ist sie ganz rein.

Bei der Gewinnung der Essigsäure aus dem Destillat des trocken destillirten Holzes verfährt man gerade so wie beim Essig; muss aber, um organische Beimengungen zu zerstören, das Natriumacetat vor der Zersetzung mit Schwefelsäure leicht rösten und dann krystallisiren lassen.

Voelkel hat das Verfahren zur Gewinnung der Essigsäure aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes vereinfacht. Er

übersättigt den rohen, nicht rectificirten Holzessig mit Kalk, dampft das Filtrat bis zur Hälfte ein, und setzt bis zur sauren Reaktion Chlorwasserstoffsäure hinzu, wobei sich schon viele harzartige Produkte abscheiden, während andere in der Lösung des Acetats bleiben, die in Folge hiervon braun aussieht; dann dampft er zur Trockne ein, röstet gelinde, setzt genau so viel Chlorwasserstoff hinzu, als zur Zersetzung nöthig ist und destillirt abermals. Das Destillat ist schon rein, wird aber zur weiteren Reinigung nochmals über Kaliumchromat rectificirt.

Ausser den von uns beschriebenen industriellen Methoden zur Darstellung der Essigsäure giebt es noch zu ihrer Darstellung mehrere synthetische.

1) Man stellt Kaliumacetat und folglich auch Essigsäure dar, indem man Methylcyanid mit alkoholischer Kaliumhydratlösung kocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht und dann zur Trockne eindampft.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\N'''\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O''\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Methyl-cyanid. Kalium-hydrat. Wasser. Kalium-acetat. Ammoniak.

2) Auch durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Kaliummethyl entsteht Kaliumacetat.

$$C\left\{\begin{matrix}K\\H_3\end{matrix}\right. + CO,O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O}\\OK\end{matrix}\right.$$

Kalium-methyl. Kohlensäure-anhydrid. Kalium-acetat.

3) Melsens hat die Essigsäure durch Einwirkung von, mittelst Natriumamalgam erhaltenem, nascirendem Wasserstoff auf die Trichloressigsäure dargestellt.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl_3\\\overline{O}\\OH\end{matrix}\right. + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O}\\OH\end{matrix}\right.$$

Trichlor-essigsäure. Wasser-stoff. Chlor-wasserstoff. Essigsäure.

Diese Darstellung ist eine direkt synthetische, da Kolbe 1845 die Trichloressigsäure durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Chlor auf Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 erhalten hatte. Die letzterwähnte Reaktion geht in zwei Phasen vor sich; zunächst absorbirt der Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 zwei Cl und geht in die Verbindung C_2Cl_6 über,

dann verwandelt sich letzterer Körper in Chlorwasserstoff und Trichloressigsäure.

$$C_2Cl_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = C_2Cl_6\ .$$

Kohlenstoffprotochlorid. Chlor. Sesquichlorkohlenstoff.

$$C_2Cl_6 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl_3\\\overline{O}\\OH\end{matrix}\right.$$

Sesquichlorkohlenstoff. Wasser. Chlorwasserstoff. Trichloressigsäure.

Das Kohlenstoffprotochlorid C_2Cl_4 entsteht, wenn man das Perchlorid CCl_4 durch ein rothglühendes Rohr leitet; das Perchlorid entsteht bei der Einwirkung trocknen Chlors auf Schwefelkohlenstoff.

$$CS_2 + 4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = CCl_4 + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S\right)$$

Schwefelkohlenstoff. Chlor. Kohlenstoffperchlorid. Chlorschwefel.

4) Harnitz-Harnitzky hat durch Einwirkung von Sumpfgas auf Kohlenstoffoxychlorid Acetylchlorid, und folglich auch Essigsäure dargestellt.

$$CH_4 + CO''Cl_2 = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O}\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Sumpfgas. Phosgengas. Acetylchlorid. Chlorwasserstoff.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O}\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\OH\end{matrix}\right.$$

Acetylchlorid. Wasser. Chlorwasserstoff. Essigsäure.

Eigenschaften. Ganz concentrirte Essigsäure krystallisirt bei $+17^0$ in durchsichtigen, glänzenden Tafeln, deren Glanz aber auf Zusatz von nur wenigen Tropfen Wasser verschwindet. Ueber 17^0 ist sie eine farblose Flüssigkeit von einem spec. Gewicht von 1.064, die stark nach Essig riecht. Ihr Geschmack ist sauer; sie zieht auf die Haut Blasen.

Die Essigsäure siedet bei 120^0, ihre Dampfdichte von Cahours zwischen 219^0 und 239^0 genommen, beträgt 2.12—2.7. Sie nimmt, je mehr man sich der Temperatur 219^0 nähert, ab, wo sie constant wird.

Die Essigsäure zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und ist mit Wasser sowohl wie mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Giesst man Wasser zu Essigsäure, so wird das spec. Gewicht der letzteren anfänglich erhöht, während es bei weiterer Verdünnung wieder abnimmt. Es erreicht bei 1.073 sein Maximum, wobei es dem bei 104° siedenden Hydrat $C_2H_4O_2 + aq.$ entspricht.

Der Dampf der Essigsäure brennt mit blauer Farbe.

Kampher, Harze, Fibrin, coagulirtes Albumin und viele andere Substanzen werden durch Essigsäure gelöst, auch Phosphor ist in derselben etwas löslich.

Die Essigsäure wird durch Salpetersäure nicht angegriffen. Ueberjodsäure verwandelt sie in Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid, indem erstere selbst in Jodsäure und freies Jod zerfällt. Es ist dieses eine einfache Oxydationserscheinung.

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\ \overline{O}\\ OH\end{matrix}\right.\right) + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right.\right) + 2CO_2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Essigsäure. Sauerstoff. Ameisensäure. Kohlensäureanhydrid. Wasser.

Erhitzt man ein Gemenge von Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure, so schwärzt sich dieses, indem Schwefeligsäureanhydrid und Kohlensäureanhydrid entweichen. Wendet man nicht gewöhnliche, sondern Nordhauser Schwefelsäure an und erhöht die Temperatur noch mehr, so entwickelt sich fast nur Kohlensäureanhydrid und kaum Spuren von Schwefeligsäureanhydrid. Giesst man Schwefelsäureanhydrid in krystallisirbare Essigsäure und erhitzt das Gemenge während längerer Zeit auf 75°, so bildet sich Sulfoessigsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + SO_2''O = [C_2H_2(SO_2)O]''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Essigsäure. Schwefelsäureanhydrid. Sulfoessigsäure.

Zur Darstellung der freien Säure verdünnt man mit Wasser, sättigt mit Bleicarbonat und filtrirt. Der Ueberschuss an Schwefelsäureanhydrid geht in Schwefelsäure über und wird als Bleisulfat gefällt, während das Bleisulfacetat in Lösung bleibt. Man kann es krystallisiren lassen, um daraus durch einen Schwefelwasserstoffstrom die Sulfoessigsäure in Freiheit zu setzen.

$$[C_2H_2(SO_2)O]''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Pb'' + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = PbS + [C_2H_2(SO_2)O]''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Bleisulfacetat. Schwefelwasserstoff. Bleisulfid. Sulfoessigsäure.

Phosphorpersulfid verwandelt die Essigsäure in Thiacetsäure:

$$5\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + P_2S_5 = 5\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + P_2O_5$$

Essigsäure. — Phosphorpersulfid. — Thiacetsäure. — Phosphorsäureanhydrid.

Chlor tritt in der Essigsäure an die Stelle von einem, zwei oder drei Atomen Wasserstoff. Diese Substitution geht im Sonnenlicht besonders leicht von Statten. Das Brom verhält sich wie das Chlor, doch muss man sein Gemenge mit Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren einer höheren Temperatur aussetzen.

Die Essigsäure ist ein schlechter Leiter der Elektricität, doch wird das Kaliumacetat durch den Strom unter Bildung von Methyl zersetzt.

Bei der Destillation von Kaliumacetat mit Arsenigsäureanhydrid geht ein sehr brennbares, schlecht riechendes Oel über. Diese, als Cadet'sches Oel bekannte Flüssigkeit, besteht grösstentheils aus Arsenmethyl $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As\Big)^2$.

Phosphorperchlorid, -perbromid und -perjodid wandeln die Essigsäure in, bei 55⁰ siedendes, Acetylchlorid um.

$$PCl_5 + 4\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 4\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Phosphorperchlorid. — Essigsäure. — Acetylchlorid. — Chlorwasserstoff. — Phosphorsäure.

Destillirt man Acetylchlorid mit Kaliumacetat, so entsteht wasserfreie, bei 137⁰ siedende Essigsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Acetylchlorid. — Kaliumacetat. — Kaliumchlorid. — Essigsäureanhydrid.

Erhitzt man Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren mit den verschiedenen Alkoholen, so ätherificirt sie dieselben; man kann auf diese Weise Aethylacetat erhalten.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure. — Aethylalkohol. — Aethylacetat. — Wasser.

Das Aethylacetat hat einen ätherartigen Geruch; es ist in Wasser wenig löslich. Durch Brom spaltet es sich in Bromessigsäure und Bromäthyl (Crafts).

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}$$

Aethyl-acetat. Brom. Bromessig-säure. Aethyl-bromid.

Bei der Behandlung mit Natrium tauscht der Aether ein oder zwei Atome Natrium gegen Wasserstoff aus. Die so entstandenen natriumhaltigen Produkte erleiden in Berührung mit Aethyl- bezüglich Methyljodid doppelte Zersetzung und liefern die Homologen des Aethylacetats (Frankland).

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O}\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Na_2\\H\\\overline{O}\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Aethyl-acetat. Natrium. Dinatracetäther. Wasser-stoff.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Na_2\\H\\\overline{O}\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}\right) + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\\\overline{O}\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Dinatracetäther. Methyl-jodid. Natrium-jodid. Aethylbutyrat. (Aethyldimethacetat.)

Die Essigsäure ist eine starke Säure die wohl ausgesprochene Salze bildet, und zwar mit einatomigen Metallen durch Substitution eines Metallatomes für ein Wasserstoffatom. Mehrere dieser Salze verbinden sich mit einem Molekül freier Essigsäure und bilden die sogenannten Biacetate:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\M'\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

In diesen Verbindungen muss man annehmen, dass die Essigsäure dieselbe Rolle spielt, wie bei anderen Salzen das Krystallwasser.

Die löslichen Acetate nehmen auf Zusatz von etwas Eisenperchloridlösung eine dunkelrothe Färbung an. Diese, von der Bildung von Ferriacetat herrührende, Färbung verschwindet bei der Einwirkung reducirender Agentien, die das Ferriacetat in Ferroacetat überführen.

Mit einem Ueberschuss von Alkali erhitzt, geben die Acetate Sumpfgas.

Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure liefern sie Essigsäure, die sich an der Eigenthümlichkeit erkennen lässt, dass sie bei der

Digestion mit Mennigen ein basisches Bleisalz bildet, welches Lakmus bläut.

Buttersäure $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Darstellung. 1) Die Buttersäure kommt fertig gebildet in den Stengeln und Früchten mancher Pflanzen, wie im Johannisbrodbaum und der Tamarinde vor, aus welchen man sie durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ausziehen kann. Auf diesem Wege lassen sich aber immerhin nur geringe Mengen Buttersäure erhalten.

2) In der Butter kommt ein neutraler Fettkörper, ein Glycerid, das man als das Tributyrin des gewöhnlichen Glycerins bezeichnen könnte, vor, welches bei der Verseifung mit einem Alkali in Alkalibutyrat und Glycerin zerfällt.

$$\underset{\text{Tributyrin des Glycerins.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\(C_4H_7O)_3\end{matrix}\right\}O_3} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kaliumbutyrat.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Glycerin.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

Aus dieser Verbindung hat Chevreul sie zuerst dargestellt. Das Butyrin ist immer mit einer grossen Menge anderer neutraler Fettkörper gemengt, die man nur sehr schwierig abtrennen kann und von denen viele bei der Destillation Homologe der Buttersäure, z. B. Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure etc. liefern. Hieraus wird leicht verständlich, dass die aus der Butter dargestellte Buttersäure nur schwer zu reinigen ist; da nebenbei auch die Ausbeute eine geringe ist, so wendet man auch dieses Verfahren zu ihrer Darstellung im grösseren Maassstabe nicht an.

3) Die Buttersäure entsteht bei einer besonderen Gährung verschiedener Zucker- und Stärkearten und anderer analoger Substanzen. Bringt man derartige Substanzen bei einer Temperatur von 30⁰ mit Caseïn oder diesem verwandten Körpern zusammen, so entwickelt sich zunächst ein Ferment, welches sie in Milchsäure umwandelt und dann wandelt sich durch weitere Einwirkung eines anderen Fermentes die Milchsäure in Buttersäure um, wobei Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff entweicht.

Folgende Gleichung verdeutlicht diese Umwandlung:

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{2C_3H_6O_3} = \underset{\text{Buttersäure.}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{2CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2H_2}$$

Da es sich bei dieser Spaltung nicht um eine einfache chemische Reaktion, sondern um eine mit dem Lebensprozess in Verbindung

stehende Einwirkung handelt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Phänomene complicirter sind als es die einfache chemische Gleichung ausdrückt.

Zur Darstellung der Buttersäure auf dem Wege der Gährung verfährt man folgendermaassen:

Man löst drei Kilogramme Rohrzucker und fünfzehn Gramme Weinsäure in fünfzehn Kilogramm kochenden Wassers, lässt mehrere Tage stehen und setzt dann zwei stinkende alte Käse von circa 120 Gramm hinzu, welche man in 4 Kilogramm geronnener Milch vertheilt hat. Hierzu fügt man noch $1^1/_2$ Kilogramm geschlemmte Kreide Das Ganze lässt man unter häufigem täglichem Umrühren bei einer Temperatur von 30—35^0 stehen. Nach etwa zehn Tagen erstarrt es zu einem Brei von Calciumlactat. Nach einigen Tagen wird die Masse aber wieder flüssig, indem sich darin Gasblasen zu entwickeln anfangen. Hat die Gasentwickelung vollständig aufgehört, was kaum früher als nach fünf oder sechs Wochen Statt findet, so ist die Gährung beendigt. Dann setzt man der Flüssigkeit 4 Kilogramme krystallisirtes Natriumcarbonat hinzu, filtrirt, zur Trennung des Calciumcarbonats, über Leinwand, und wascht das Calciumcarbonat möglichst gut aus.

Das Filtrat wird bis auf 5 Kilogramm eingedampft und dann vorsichtig mit $2^3/_4$ Kilogramm Schwefelsäure versetzt. Der grösste Theil der Buttersäure scheidet sich dann auf der Oberfläche als Oel ab, welches man mittelst eines Scheidetrichters abtrennt. Die wässrige Flüssigkeit wird dann von neuem destillirt; das Destillat, mit Natriumcarbonat behandelt, liefert auf Zusatz von Schwefelsäure eine neue Menge Buttersäure; die man mit der ersten vereinigt und nach Zusatz von $^1/_{16}$ Schwefelsäure destillirt. Das Destillat entwässert man mit Chlorcalcium und rectificirt mit eingesenktem Thermometer: bei 156^0 geht reine Buttersäure über.

4) Auch durch Oxydation des Butylalkohols, den man durch fractionirte Destillation der auch zur Darstellung des Amylalkohols dienenden Reste erhält, lässt sich Buttersäure darstellen. Dieser Weg wird aber nie eingeschlagen, da die Rückstände zu wenig Butylalkohol enthalten und die Reindarstellung dieses Alkohols eine viel zu zeitraubende Arbeit sein würde.

5) Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die ein oder zwei Natriumatome enthaltenden Derivate des Aethylacetats erhält man Verbindungen von der Zusammensetzung des Aethylbutyrats die bei-

der Verseifung auch Säuren von der Zusammensetzung der Buttersäure liefern würden (Frankland und Duppa).

$$C_2\begin{cases}Na_2\\H\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2CH_3J = C_2\begin{cases}(CH_3)_2\\H\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2NaJ$$

Aethyldinatracetat. Methyljodid. Aethyldimethacetat. Natriumjodid.

$$C_2\begin{cases}H_2\\Na\\O\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_5J = C_2\begin{cases}C_2H_5\\H_2\\O\\OC_2H_5\end{cases} + NaJ$$

Aethylmononatracetat. Aethyljodid. Aethyläthacetat. Natriumjodid.

Ob das Aethyldimethacetat und das Aethyläthacetat zwei unter sich und mit der durch Gährung erhaltenen Buttersäure identische Säuren liefert, oder ob alle drei nur isomer sind, darüber kann man mit Gewissheit noch nicht entscheiden. Immerhin ist es wahrscheinlich, dass die Aethacetsäure mit der Gährungsbuttersäure identisch, mit der Dimethacetsäure isomer ist.

Eigenschaften: Die reine Buttersäure ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die in ihrem Geruch zwischen dem der ranzigen Butter und dem der Essigsäure steht.

Die concentrirte Buttersäure besitzt bei 15^0 ein spec. Gewicht von 0.9739; sie siedet bei 156^0, ist in Wasser, Alkohol und Holzgeist in allen Verhältnissen löslich. Ihre Dampfdichte bei 261^0 beträgt 3.7. Sie wird bei — 20^0 noch nicht fest; erstarrt dagegen in einem Gemenge von festem Kohlensäureanhydrid und Aether zu Krystallblättchen. Sie corrodirt die Haut.

Der Dampf der Buttersäure ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme.

Die Buttersäure wird bei gewöhnlicher Temperatur von Schwefelsäure nicht angegriffen. Ein Gemenge beider Substanzen zersetzt sich selbst beim Erhitzen nur theilweise.

Die Buttersäure wird von Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen; bei längerem Kochen geht sie aber, unter dem Einfluss der letzteren Säure, in Bernsteinsäure über.

$$2(C_4H_8O_2) + 3O_2 = 2H_2O + 2C_4H_6O_4$$

Buttersäure. Sauerstoff. Wasser. Bernsteinsäure.

Chlor wirkt, unter Mithülfe des Sonnenlichtes, in der Art auf die Buttersäure ein, dass zunächst Bichlorbuttersäure, dann Quadrichlorbuttersäure entsteht.

Brom wirkt in der Kälte auf Buttersäure nicht ein, setzt man aber ein Gemenge beider Substanzen in zugeschmolzenen Röhren einer Temperatur zwischen 150° und 200° aus, so bildet sich Bromwasserstoffsäure und je nach der angewandten Menge Brom Monobrom- oder Bibrombuttersäure. Letztere ist krystallinisch. Bei diesem Versuch setzt sich nicht selten Kohle ab, indem ein Theil der Säure vollständig zersetzt wird, der dann seinen Sauerstoff einem Anderen unter Bildung von Bernsteinsäure abgiebt.

Durch Phosphorperchlorid wird die Buttersäure in Butyrylchlorid umgewandelt.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = PCl_3O + HCl + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Buttersäure. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff. Butrylchlorid.

Dieses Chlorid siedet bei 95°; mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und Buttersäure. Bei seiner Destillation mit trocknem Natriumbutyrat liefert es Natriumchlorid und Buttersäureanhydrid, welches bei 190° siedet.

In der einatomigen und einbasischen Buttersäure kann nur ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Metall oder ein einatomiges Radikal ersetzt werden, es bilden sich alsdann neutrale Salze oder Aether.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\M'\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\R'\end{matrix}\right\}O$$

Neutrales Butyrat. Neutraler Buttersäureäther.

Die trocknen Butyrate sind geruchlos; im feuchten Zustande ähneln sie in ihrem Geruch dem der Butter. Sie sind meistens in Wasser löslich und krystallisirbar. Wirft man sie auf Wasser, so versetzen sie sich nicht selten in drehende Bewegungen.

Das Calciumbutyrat giebt bei der trocknen Destillation Butyron $C_7H_{14}O = \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_3H_7\end{matrix}\right\}$.

Ausserdem entstehen dabei aber auch noch die niedrigeren Acetone derselben Reihe.

Valeriansäure $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Darstellung. Diese Säure wurde früher aus der Baldrianwurzel ausgezogen. Heut zu Tage bedient man sich zu ihrer Darstellung des Amylalkohols, von dem sie sich durch Substitution von O für H_2 ableiten lässt.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_9O'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Amylalkohol. Sauerstoff. Wasser. Valeriansäure.

Zum Zwecke ihrer Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Man löst Amylalkohol in concentrirter Schwefelsäure, lässt die Lösung langsam in eine wässrige Lösung von Kaliumbichromat fliessen, und destillirt, wenn die Reaktion vorüber ist. Es geht eine wässrige Lösung von Valeriansäure über, auf der eine ölige, aus Valeraldehyd bestehende Schicht schwimmt. Letztere giesst man ab, sättigt die saure Flüssigkeit mit einem Alkalicarbonat und dampft zur Trockne ein. Das Alkalivalerat wird dann durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, destillirt und das Destillat durch Fractionirung vom beigemengten Wasser getrennt und gereinigt.

Man kann auch ein Gemenge von einem Theil Amylalkohol und zehn Theilen Natronkalk während 10—12 Stunden erst auf 170°, dann auf 200° erhitzen bis jede Gasentwickelung aufgehört hat. Dann lässt man das Gemenge unter Luftabschluss erkalten, da es pyrophorisch ist und destillirt es hierauf mit verdünnter Schwefelsäure. Das mit Natriumcarbonat gesättigte Produkt wird zur Trockne eingedampft, wodurch es von beigemengten ölartigen Produkten befreit wird. Dann destillirt man es mit Schwefelsäure und trennt es durch neue Rectificationen vom Wasser.

Eigenschaften. Die Valeriansäure (Baldriansäure) ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von saurem, stechendem Geschmack, starkem, durchdringendem Geruch, der an den des Baldrians erinnert; sie siedet ohne Veränderung bei 175° und wird bei —15° noch nicht fest. Ihr spec. Gewicht beträgt bei 16.5° 0.937; ihre Dampfdichte ist gleich 3.68—3.66.

Die Dämpfe der Valeriansäure brennen mit russiger Flamme. Zersetzt man ein in Wasser gelöstes Valerat mit einer Mineralsäure, so scheidet sich die Valeriansäure als öliges Hydrat ab; letzteres hat die Formel $O_5H_{10}O_2 + aq.$ und siedet niedriger als die normale Säure, es verliert sein Wasser in der Hitze und besitzt ein höheres spec. Gewicht als die trockene Säure, nämlich 0.950.

Die Valeriansäure ist in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Essigsäure von 1.07 spec. Gewicht löst davon auch beträchtliche Mengen auf, während Wasser von 12° nur $^1/_{30}$ seines Gewichts davon aufnimmt.

Kampher und manche Harze sind in Valeriansäure löslich; Schwefel ist darin ganz unlöslich.

Schwefelsäure verkohlt, unter Entwickelung von Schwefelsäureanhydrid, die Valeriansäure in der Hitze. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Nitrovaleriansäure.

$$\underset{\text{Valeriansäure.}}{C_5H_{10}O_2} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{NHO_3} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Nitrovaleriansäure.}}{C_5H_9(NO_2)O_2}$$

Leitet man die Dämpfe der Valeriansäure durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes, zur Rothglühhitze gebrachtes Rohr, so treten eine grosse Anzahl von Gasen auf; man bemerkt unter diesen: Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Aethylen, Propylen, Butylen und vielleicht noch andere Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}. Von diesen Kohlenwasserstoffen scheint das Propylen in grösster Menge vorzukommen.

Bei der Destillation mit überschüssigem Baryt liefert die Valeriansäure gleichfalls gasförmige Produkte, unter welchen sich die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}, freier Wasserstoff und vielleicht auch Grubengas vorfinden.

Durch Chlor wird die Valeriansäure in Substitutionsprodukte verwandelt; Brom wirkt auf dieselbe in der Kälte nicht ein, verwandelt sie dagegen bei 100⁰ oder darüber in Bromvaleriansäure.

Die Valeriansäure ist ein schlechter Leiter des elektrischen Stromes; lässt man letzteren auf Kaliumvalerat einwirken, so entwickelt sich Wasserstoff, Kohlensäureanhydrid und Butylen C_4H_8.

Die Valeriansäure bildet gut ausgesprochene Salze, die durch Substitution ihres typischen Wasserstoffs durch ein Metall entstehen. Sie haben die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\M'\end{matrix}\right\}O$.

Trockenes Kaliumvalerat verwandelt sich mit Phosphoroxychlorid in das Valeriansäureanhydrid, das bei 215⁰ flüchtig ist.

$$\underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{PO'''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kaliumvalerat.}}{6\left(\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Kaliumphosphat.}}{PO'''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Valeriansäureanhydrid.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Die Valerate sind im trockenen Zustande geruchlos, im feuchten verbreiten sie den Geruch der Valeriansäure; auf Wasser geworfen drehen sie sich herum, und manche, besonders die Alkalivalerate, haben einen zuckerartigen Geschmack.

Benzoësäure $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$. Die Benzoësäure ist schon seit sehr langer Zeit bekannt, man erhält sie nach einer grossen Anzahl von Methoden.

Darstellung. 1) Man zieht die Benzoësäure aus dem Benzoëharz aus, in dem sie fertig gebildet ist. Zu dem Zweck bringt man 500 Gramm dieses grob gepulverten Harzes in ein flaches Messinggefäss von 25—30 Centimeter Durchmesser und 5—6 Centimeter Höhe; über die Ränder dieses Gefässes klebt man ein Blatt von Fliesspapier, so dass es gespannt ist und bringt darüber einen nur unten offenen Kegel von Pappdeckel. Dieser wird mittelst eines durch die Ohren des Topfes gehenden Fadens befestigt. Dann setzt man den Topf während 3 oder 4 Stundon auf dem Sandbade einer mässigen Hitze aus. Die Benzoësäuredämpfe gehen durch das Papierdiaphragma und krystallisiren in dem Kegel, während die öligen und empyreumatischen Produkte durch das Diaphragma zurückgehalten werden.

Nach diesem Verfahren erhält man lange nicht alle Benzoësäure die im Benzoëharze enthalten ist. Man erreicht eine reichere Ausbeute, wenn man das gepulverte Harz mehrere Stunden mit Kalkmilch kocht, filtrirt, die Flüssigkeit einengt und schliesslich mit Chlorwasserstoffsäure fällt. Die sich absetzende Benzoësäure muss durch Sublimation oder durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt werden.

2) In den letzteren Jahren ist die Benzoësäure ein Industrieprodukt geworden; man stellt sie desshalb heut zu Tage im Grossen aus dem Urin der Pflanzenfresser dar, der Hippursäure enthält. Zu diesem Zwecke hat man den Harn mit Salzsäure zu kochen und erkalten zu lassen. Die Benzoësäure krystallisirt beim Erkalten und man braucht nunmehr nur noch durch Krystallisation aus siedendem Wasser zu reinigen. Der Harn, aus welchem sich die Benzeësäure abgesetzt hat, hält Glycocoll, Glycolamidsäure, $C_2H_5.NO_2$ in Lösung.

$$\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ C_7H_5O' \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Hippursäure. Wasser. Glycocoll. Benzoësäure.

3) Lauth und Grimaux haben gefunden, dass man grosse Mengen Benzoësäure durch Oxydation des Benzylchlorids mittelst Salpetersäure erhält.

Die beiden ersterwähnten Methoden sind die einzigen, die man zur Darstellung der Benzoësäure auf industriellem Wege einschlägt.

4) Der Benzoësäurealdehyd, das Bittermandelöl, welches man durch Destillation der bitteren Mandeln erhält, oxydirt sich an der Luft zu Benzoësäure.

$$2C_7H_6O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2C_7H_6O_2$$

Benzoë-aldehyd. Sauer-stoff. Benzoë-säure.

5) Trichlortoluol verwandelt sich beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kaliumhydratlösung in Kaliumbenzoat und -chlorid (Naquet).

$$C_7H_5Cl_3 + 4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Trichlor-toluol. Kalium-hydrat. Kalium-benzoat. Kalium-chlorid.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Wasser.

6) Auch bei der Einwirkung von Wasser auf Benzoylchlorid entsteht Benzoësäure. Das Benzoylchlorid bildet sich durch die Einwirkung von Benzoldämpfen auf Carbonylchlorid (Harnitz-Harnitzky).

$$C_6H_6 + CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_6H_5(CO)\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzol. Carbonyl-chlorid. Benzoyl-chlorid. Chlorwasser-stoff.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5(CO)\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoyl-chlorid. Wasser. Chlor-wasserstoff. Benzoë-säure.

7) Hofmann hat eine allgemeine, sehr elegante Methode zur synthetischen Darstellung der Benzoësäure und ihrer wahren Homologen gefunden, durch welche ihm auch die Darstellung der Säure $C_{11}H_8O_2$ gelungen ist, einer Säure, die sich zum Naphtalin verhält wie die Benzoësäure zum Benzol, d. h. die sich aus dem Naphthalin durch die Substitution von $\left(C\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\right)$ für H ableiten lässt.

Zu diesem Zwecke stellt Hofmann die von den fundamentalen Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, Naphthalin etc. (die dem Anilin, nicht dem Benzylamin analogen Basen) ableitbaren, zusammengesetzten Ammoniake dar. Destillirt man diese Basen mit Oxalsäure, so spaltet sich ein Molekül Kohlenoxyd aus der Oxalsäure ab und vereinigt sich mit einem typischen Wasserstoff der Base zu Formyl CHO und man erhält das Phenyl-, Cressyl-, Naphthyl-formamid. Das

zusammengesetzte Formamid verliert bei der Destillation H_2O und es entsteht das Cyanid des Radikals.

Durch Kochen mit einer alkoholischen Kaliumhydratlösung liefern diese Cyanide schliesslich die Salze der gesuchten Säuren. Folgendes sind die hierbei Statt findenden Reaktionen.

1) $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ COH \\ H \end{matrix}\right\} N + CO_2 + H_2O$

Naphthylamin — Oxalsäure. — Naphthylformamid. — Kohlensäureanhydrid. — Wasser

2) $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ COH \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + C_{10}H_7.CN$

Naphthylformamid. — Wasser. — Cyannaphthyl.

3) $C_{10}H_7.CN + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C_{10}H_7.C\left\{\begin{matrix} O'' \\ OH \end{matrix}\right.$

Cyannaphthyl. — Kaliumhydrat. — Wasser. — Ammoniak. — Menaphthoxylsäure.

8) Die Benzoësäure entsteht ferner bei einer Menge von Reaktionen. Man erhält sie z. B. bei Oxydation des Cumols, Aethylbenzols, Zimmtsäurealdehyds, der Zimmtsäure, des Cinnamols, des Kaseïns, des Leims etc. etc.

Eigenschaften. Die Benzoësäure krystallisirt in biegsamen, perlmutterglänzenden, durchscheinenden Blättchen oder Nadeln, hat einen an Benzoë erinnernden Geruch und einen scharfen, sauren Geschmack. Sie schmilzt bei 120° und sublimirt bei 148°; sie siedet ohne Veränderung bei 239°. Ihre Dämpfe reizen stark zum Husten.

Sie löst sich in dem doppelten Volum siedenden Wassers. In Alkohol und Aether ist sie in grosser Menge löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Benzoësäure. Letztere wird aber durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. Nordhauser Schwefelsäure, insbesondere aber Schwefelsäureanhydrid verwandeln die Benzoësäure in Sulfobenzoësäure. Da letztere Säure ein in Wasser lösliches Bariumsalz bildet, kann sie leicht von dem Ueberschuss von Schwefelsäure getrennt werden. Zu dem Zwecke verdünnt man mit Wasser, fällt die Lösung mit Bariumcarbonat, filtrirt und lässt verdampfen, worauf das Bariumsulfobenzoat krystallisirt.

$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O + SO_2''O = \left.\begin{matrix} C_7H_4(SO_2OH)' \\ H \end{matrix}\right\} O = (C_7H_4SO_2)''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$

Benzoësäure. — Schwefelsäureanhydrid. — Sulfobenzoësäure.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Benzoësäure in Nitrobenzoësäure; ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure führt sie in Binitrobenzoësäure über.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäure. Salpetersäure. Nitrobenzoësäure. Wasser.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_7H_3(NO_2)_2O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäure. Salpetersäure. Binitrobenzoësäure.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Wasser.

Bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln liefert die Nitrobenzoësäure Amidobenzoësäure:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_7H_4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Nitrobenzoësäure. Wasserstoff. Amidobenzoësäure.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Wasser.

Das Chlor scheint in der Sonne mit der Benzoësäure Substitutionsprodukte zu liefern. Das Monochlorderivat erhält man übrigens leicht durch Erhitzen von Benzoësäure mit Antimonperchlorid.

Brom wirkt in der Kälte nicht auf Benzoësäure ein, verwandelt dagegen das Silberbenzoat in Brombenzoësäure. Letzteres liefert mit Ammoniak Amidobenzoësäure.

$$C_7H_5AgO_2 + Br_2 = AgBr + C_7H_5BrO_2$$

Silberbenzoat. Brom. Bromsilber. Brombenzoësäure.

$$C_7H_5BrO_2 + 2NH_3 = C_7H_7NO_2 + NH_4Br$$

Brombenzoësäure. Ammoniak. Amidobenzoësäure. Ammoniumbromid.

Unter dem Einfluss nascirenden Wasserstoffs geht die Benzoësäure zum Theil in Benzaldehyd (Kolbe) oder selbst in Benzylalkohol (Friedel) über, indem ein anderer Theil H_2 fixirt und eine neue Säure, die Hydrobenzoësäure, bildet.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}$$

Benzoësäure. Wasserstoff. Wasser. Benzaldehyd.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäure. Wasserstoff. Wasser. Benzylalkohol.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäure. Wasserstoff. Hydrobenzoësäure.

Bei der Destillation mit einem Ueberschuss an Kalk oder Baryt zerfällt die Benzoësäure in Kohlensäureanhydrid und Benzol C_6H_6; dasselbe hat beim Durchleiten von Benzoësäuredämpfen durch ein rothglühendes Rohr statt, oder wenn man einen Theil Benzoësäure mit 5—6 Theilen pulverisirtem Bimsstein destillirt.

$$C_7H_6O_2 = CO_2 + C_6H_6$$

Benzoësäure. Kohlensäureanhydrid. Benzol.

Bei der Behandlung mit Phosphorperchlorid liefert die Benzoësäure Benzoylchlorid.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = PCl_3O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzoësäure. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff. Benzoylchlorid.

Dieses Chlorid siedet bei 196^0; mit trocknem Natriumbenzoat destillirt, liefert es das Benzoësäureanhydrid, einen krystallinischen, bei 42^0 schmelzenden und bei 310^0 ohne Zersetzung flüchtigen Körper.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$$

Benzoylchlorid. Kaliumbenzoat. Kaliumchlorid. Benzoësäureanhydrid.

Bei der Einwirkung auf Basen tauscht die Benzoësäure ihren typischen Wasserstoff gegen das Metall aus, indem Salze von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\M'\end{matrix}\right\}O$ entstehen.

Die Mehrzahl der Benzoate ist in Wasser löslich. Lösliche organische und Mineralsäuren fällen die Benzoësäure aus ihren Lösungen. Das Calciumbenzoat liefert bei der trockenen Destillation Benzophenon $C_{13}H_{10}O$, Benzol C_6H_6, Diphenyl $C_{12}H_{10}$ und einen dem Naphthalin isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$.

Bei Gegenwart eines Stromes von Chlorwasserstoffsäuregas ätherificirt die Benzoësäure die Alkohole leicht.

Anhang an die Benzoësäure.

Hippursäure. Die Hippursäure findet sich als Natrium- oder Ammoniumsalz im Harn der Pflanzenfresser; auch der Harn des Menschen enthält diese Säure, wenn auch nur in geringen Quantitäten. Man hat die Beobachtung gemacht, dass der Harn bei gewissen Krankheiten, z. B. beim Diabetes oder Veitstanz seinen Gehalt an dieser Säure vermehrt: er wächst ebenfalls beim Einnehmen gewisser Substanzen, z. B. von Benzoësäure, Benzoëäther, Benzaldehyd, Zimmtsäure etc. Es ist nicht zu bezweifeln, dass die in diesen Fällen auftretende Hippursäure von der eingenommenen Benzoësäure herrührt: denn isst man, anstatt der Benzoësäure eines ihrer Homologe, z. B. Toluylsäure, so enthält der Urin das Homolog der Hippursäure.

Strengt man die Pferde stark an, so enthält ihr Urin anstatt Hippursäure Benzoësäure.

Darstellung. 1) Die Hippursäure entsteht bei Einwirkung von Benzoylchlorid aus der Zink- oder Silberverbindung des Glycocolls (Dessaignes).

$$\underset{\text{Silberglycocoll.}}{C_2H_4AgNO_2} + \underset{\text{Benzoylchlorid.}}{C_7H_5OCl} = \underset{\text{Chlorsilber.}}{AgCl} + \underset{\text{Hippursäure.}}{C_9H_9NO_3}$$

2) Gewöhnlich stellt man die Hippursäure aus dem Kuhharn dar. Nach Gregory verfährt man am Vortheilhaftesten so, dass man dem frischen Harn Kalkmilch zusetzt, einige Augenblicke kocht und die vorher heiss filtrirte Flüssigkeit bis auf den zehnten Theil ihres Volums eindampft. Man übersättigt dann diese concentrirte Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und erhält beim Erkalten eine reichliche Menge unreiner Hippursäure, die man durch abermalige Umwandelung in das Kalksalz reinigt.

Eigenschaften. Die Hippursäure krystallisirt in grossen glänzenden Krystallen des rhombischen Systems von einem spec. Gewicht von 1.308. Ihr Geschmack ist bitter. Sie bedarf zu ihrer Lösung 600 Theile Wasser bei 0°, viel weniger siedendes Wasser. Ihre wässrige Lösung röthet Lakmus nur schwach. In Alkohol ist sie leicht löslich, kaum löslich dagegen in Aether, auch in Wasser, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, ist sie wenig löslich.

Die Hippursäure schmilzt bei gelinder Wärme, bei 240° siedet sie unter Zersetzung; bei dieser Zersetzung bildet sich Benzoësäure Cyanphenyl, Kohle und ein stark nach Cyanwasserstoff riechendes Produkt.

Kochende verdünnte Mineralsäuren fixiren Wasser an die Hippursäure, indem sie dieselbe in Benzoësäure und Glycocoll verwandeln.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_2H_2O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ C_7H_5O \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_4H_2O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_7H_5O \\ H\end{matrix}\right\} O$$

Hippursäure. Wasser. Glycocoll. Benzoësäure.

Kochende Lösungen von Alkalien rufen dieselbe Zersetzung hervor; die Benzoësaure erscheint in diesem Falle als Benzoat.

Salpetrige Säure verwandelt die Hippursäure in Benzoglycol säure, Wasser und freien Stickstoff.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_2H_2O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ C_7H_5O' \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}NO \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_2H_2O'' \\ C_7H_5O \\ H\end{matrix}\right\} O_2$$

Hippursäure. Salpetrige Säure. Stickstoff. Wasser. Benzoglycolsäure.

Beim Kochen mit oxydirenden Substanzen, wie z. B. mit Bleisuperoxyd PbO_2 liefert die Hippursäure Wasser, Kohlensäureanhydrid und Benzamid (Fehling).

$$2C_9H_9NO_3 + 3O_2 = 2H_2O + 4CO_2 + 2C_7H_7NO$$

Hippursäure. Sauerstoff. Wasser. Kohlensäureanhydrid. Benzamid.

Die Hippursäure löst sich so beträchtlich in einer wässerigen Lösung von Natriumphosphat, dass diese Lösung anstatt der alkalischen eine saure Reaktion annimmt.

Aus diesem Grunde erklärt sich die saure Reaktion des frischen Harns.

Die Hippursäure tauscht ein Atom Wasserstoff gegen Metalle aus und bildet Salze von der allgemeinen Formel $C_9H_8M'NO_3$. Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk liefern diese Salze Benzol und Ammoniak.

Constitution der Hippursäure. **Die Hippursäure** ist ein sekundäres Amid, das sich von einem Molekül Ammoniak ableiten lässt, in dem ein Wasserstoffatom durch den einatomigen Rest der Glycolsäure $\left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O$ und das andere durch Benzoyl C_7H_5O vertreten ist. Nach dieser Annahme erklären sich alle Reaktionen der Hippursäure sehr wohl.

Ebenso spricht hierfür ihre synthetische Darstellung aus Benzoylchlorid und der Silberverbindung des Glycocolls. Da aber das Wasserstoffatom, das in dieser Verbindung durch Silber ersetzt ist, nicht dasselbe ist wie das, welches in der Hippursäure durch Benzoyl vertreten ist, so muss man annehmen, dass die Reaktion in zwei Phasen vor sich geht. Zunächst wirkt das Benzoylchlorid auf das Silberglycocoll ein, indem Silberhippurat und Salzsäure entstehen, und dann verwandelt diese Salzsäure, indem sie in Silberchlorid übergeht, das Silberhippurat in Hippursäure.

$$1)\quad \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right]' \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Silberglycocoll. — Benzoylchlorid. — Chlorwasserstoff. — Silberhippurat.

$$2)\quad \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right]' \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Silberhippurat. — Chlorwasserstoff. — Hippursäure. — Silberchlorid.

Zweiatomige Säuren.

Diese Säuren leiten sich von den zweiatomigen Alkoholen entweder durch Substitution von O für H_2 ab, enthalten also dann drei Sauerstoffatome und sind nur einbasisch, oder sie entstehen durch Substitution von O_2 für H_4, wo sie 4 Sauerstoffatome enthalten und zweibasisch sind.

Wie jeder Reihe von Kohlenwasserstoffen eine Reihe von einatomigen Alkoholen und von einatomigen Säuren entspricht, so entspricht auch einer jeden Reihe dieser Kohlenwasserstoffe eine Reihe von Glycolen, eine Reihe zweiatomiger und einbasischer und eine Reihe zweiatomiger und zweibasischer Säuren.

Kohlenwasserstoffe:

C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-4}	C_nH_{2n-6}	C_nH_{2n-8}

Glycole:

$C_nH_{2n+2}O_2$	$C_nH_{2n}O_2$	$C_nH_{2n-2}O_2$	$C_nH_{2n-4}O_2$	$C_nH_{2n-6}O_2$	$C_nH_{2n-8}O_2$.

Zweiatomige einbasische Säuren:

$C_nH_{2n}O_3$	$C_nH_{2n-2}O_3$	$C_nH_{2n-4}O_3$	$C_nH_{2n-6}O_3$	$C_nH_{2n-8}O_3$	$C_nH_{2n-10}O_3$.

Zweiatomige zweibasische Säuren:

$C_nH_{2-2}O_4$	$C_nH_{2n-4}O_4$	$C_nH_{2n-6}O_4$	$C_nH_{2n-8}O_4$	$C_nH_{2n-10}O_4$	$C_nH_{2n-12}O_4$

Zweiatomige, einbasische Säuren.

Die einzigen gut untersuchten Säuren dieser Gruppe sind diejenigen, welche den allgemeinen Formeln $C_nH_{2n}O_3$ und $C_nH_{2n-8}O_3$ entsprechen, d. h. diejenigen, welche zur Fettsäurereihe, und die, welche zur aromatischen Reihe gehören. Ausser diesen kennt man noch einige andere, deren Studium bis jetzt aber nur unvollständig ausgeführt worden ist.

Darstellung. — Erste Methode: Man stellt diese Säuren dar, indem man manche Amide, wie z. B. das Glycocoll und die ihm analogen Körper mit salpetriger Säure behandelt; es entsteht zugleich bei dieser Reaktion Wasser und Stickstoff.

Zur Darstellung dieser Amide lässt man entweder Ammoniak auf die einfach gebromten Amide der einatomigen Säuren einwirken, oder reducirt die nitrirten einatomigen Säuren.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_2H_2O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}NO \\ H\end{matrix}\right\} O$$

Glycocoll. Salpetrige Säure.

$$= \left.\begin{matrix}C_2H_2O'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O$$

Glycolsäure. Stickstoff. Wasser.

Zweite Methode: Auch durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die einfach gebromten oder gechlorten Derivate der einatomigen Säuren lassen sich die ihnen entsprechenden zweiatomigen Säuren darstellen.

$$2C_4H_7BrO_2 + Ag_2O + H_2O = 2AgBr + 2C_4H_8O_3$$

Brombuttersäure. Silberoxyd. Wasser. Silberbromid. Oxybuttersäure.

Bei dieser Reaktion kann man anstatt des Silberoxyds auch kaustisches Kaliumhydrat anwenden.

Diese Methode ist nicht für die aromatische Reihe anwendbar, weil die in dieser Reihe bekannten gechlorten und gebromten Säuren das Chlor und Brom in der Hauptkette enthalten (cf. Phenole).

Dritte Methode: Man oxydirt die entsprechenden Glycole mit Platinschwarz, indem man Sorge trägt, dass die Oxydation langsam vor sich geht.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_6''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_3H_4O''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Propylglycol. Sauerstoff. Wasser. Milchsäure.

Haben die Glycole ein complicirtes Molekül, so können sie der Oxydation nicht wiederstehen; ein Atom Kohle und zwei Atome Wasserstoff treten als Kohlensäureanhydrid und Wasser aus, und man erhält, anstatt der, dem angewandten Glycol entsprechenden, Säure diejenige, welche dem in der Reihe zunächst tiefer stehenden Glycol entspricht.

So bildet sich durch Oxydation des Amylglycols nicht Oxyvaleriansäure, sondern Oxybuttersäure.

Vierte Methode: Erhitzt man das Monochlorhydrin eines Glycols mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid, so bildet sich Kaliumchlorid und Cyanhydrin. Letzteres entwickelt beim Kochen mit einer Lösung von alkoholischem Kaliumhydrat Ammoniak, während das Kaliumsalz der Säure, welche dem um einen Grad höheren Glycol entspricht, in Lösung bleibt. So erhält man, vom Chlorhydrin des Glycols $C_2H_6O_2$ ausgehend, die Milchsäure $C_3H_6O_3$, die dem Propylglycol $C_3H_8O_2$ entspricht.

$$C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right\} = C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Glycolchlorhydrin. Kaliumcyanid. Glycolcyanhydrin. Kaliumchlorid.

$$C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\COOK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Glycolcyanhydrin. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumlactat. Ammoniak.

Fünfte Methode: Die Dichloride der Radikale dieser Säuren verwandeln sich bei der Behandlung mit Wasser in die entsprechen-

den einmal gechlorten einatomigen Säuren, indem sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Da man nun mit Hülfe der einmal gechlorten Säuren die in Frage stehenden Körper darstellen kann, so wird ersichtlich, dass man mit der Synthese der Chloride ihrer Radikale zugleich ihre eigene Synthese ausführt. Dies ist Lippmann gelungen, indem er direkt Oxychlorkohlenstoff mit einigen nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen verband.

$$\underset{\text{Amylen.}}{C_5H_{10}} + \underset{\text{Phosgengas.}}{CO''Cl_2} = \underset{\text{Leucylchlorid.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_{10}O'' \\ Cl_2\end{matrix}\right\}}$$

Diese Reaktion ist von derjenigen durchaus verschieden, welche vermittelst des Oxychlorkohlenstoffs die einatomigen Säuren liefert. Letztere geht auf dem Wege der doppelten Zersetzung vor sich, während erstere eine direkte Additionserscheinung ist.

Sechste Methode: Ueberlässt man ein Gemenge von Aldehyd, Wasser und Cyanwasserstoffsäure längere Zeit sich selbst, so bildet sich das Ammoniaksalz einer einbasischen, zweiatomigen Säure, und zwar derjenigen, welche in der Reihe um ein Glied höher steht, als der angewandte Aldehyd. Ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure begünstigt den Eintritt dieser Reaktion, ist sogar nicht selten unentbehrlich.

Bei diesem Verfahren kann man auch, an Stelle der Aldehyde, die Acetone anwenden.

$$\underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}CN \\ H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniumformobenzoylat.}}{\left.\begin{matrix}C_8H_6O'' \\ NH_4 \\ H\end{matrix}\right\}O_2}$$

$$\underset{\text{Essigsäure-Aldehyd.}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}CN \\ H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniumlactat.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ NH_4 \\ H\end{matrix}\right\}O_2}$$

Siebente Methode: In der aromatischen Reihe erhält man zweiatomige, einbasische Säuren, wenn man einen Strom von trockenem Kohlensäureanhydrid durch ein gelinde erwärmtes Phenol leitet, in welchem man zugleich Natrium löst.

Es bildet sich dann das Natriumsalz der Säure, welche sich von dem angewandten Phenol durch ein Mehr von CO_2 unterscheidet.

$$C_6\left\{\begin{matrix}OH\\H_5\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + C_6\left\{\begin{matrix}ONa\\H_4\\Na\end{matrix}\right.$$

Phenol. Natrium. Wasserstoff. Natriumphenylat.

$$C_6\left\{\begin{matrix}ONa\\H_4\\Na\end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. = C_6\left\{\begin{matrix}ONa\\H_4\\C\left\{\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Natriumphenylat. Kohlensäureanhydrid. Natriumsalicylat.

Achte Methode: Frankland hat die Zinkverbindungen der Alkoholradikale (Zinkmethyl, Zinkäthyl) auf Aethyloxalat einwirken lassen, und ist es ihm auf diesem Wege gelungen, ein Sauerstoffatom im Oxalylradikal durch zwei Methyl, zwei Aethyl oder ein Methyl und ein Aethyl zu ersetzen. Auf diese Weise hat er die Zinkäthylderivate der Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_3$ erhalten. Diese Verbindungen liefern mit Wasser Zinkhydrat und die Aether der Säuren, aus denen man durch Verseifung letztere frei machen kann.

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\O\\O\\OC_2H_5\end{matrix}\right.\right) + 2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}Zn''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Diäthyloxalat. Zinkäthyl. Zinkäthylat.

$$+ \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\(C_2H_5)_2\\O''\\O''\ .\ .\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right\}Zn'' \quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O''\ .\ .\\O''\\(C_2H_5)_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Zinkoleucinäther.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\(C_2H_5)_2\\O''\\O''\ .\ .\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right\}Zn'' \quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O''\ .\ .\\O''\\(C_2H_5)_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Zinkoleucinäther.

$$+ \; 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) \; = \; \begin{matrix}Zn''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 \; + \; 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\(C_2H_5)_2\\O\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

Wasser. Zinkhydrat. Aethylleucat. (Diäthoxalat.)

Bei diesen Versuchen kann man die Zinkalkoholverbindungen durch ein Gemenge von Zink und Jodwasserstoffsäureäther ersetzen. Ob die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellten Säuren unter sich identisch oder nur isomer sind, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Höchst wahrscheinlich sind die nach der Frankland'schen Methode dargestellten Säuren von den nach den anderen Verfahrungsweisen erhaltenen verschieden.

Was die letzteren betrifft, so scheint man auch bei ihnen Fälle von Isomerie beobachtet zu haben. Unter dem Namen Milchsäure sind zwei Säuren bekannt, welche beide die Formel $C_3H_6O_3$ haben; die eine kommt fertig gebildet im Fleisch der Thiere vor und heisst desshalb Fleischmilchsäure, die andere ist das Produkt einer besonderen Gährungsweise des Milchzuckers. Neuerdings hat Wislicenus gefunden, dass die durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf das Cyanhydrin des Glycols dargestellte Säure mit der Fleischmilchsäure identisch ist, während die aus dem Aldehyd dargestellte mit der Gährungsmilchsäure übereinkommt.

Anmerkung: Man kann sich von dieser Isomerie Rechenschaft geben, wenn man für die Fleischmilchsäure die Formel:

$$\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OH\\H\\H\end{matrix}\right.\\|\\C\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\\|\\C\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix} \quad \text{und für die Gährungsmilchsäure die Formel:} \quad \begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\|\\C\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right.\\|\\C\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

annimmt.

Es ist demnach nicht gleichgültig, welche Darstellungsmethode man einschlägt, nur ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt, welches die Methoden sind, die dieselben Säuren liefern und nach welchen verschiedene entstehen. Dieses ist noch durch neue Untersuchungen näher zu erforschen.

Eigenschaften: 1) Obwohl zweiatomig, sind die Säuren dieser Gruppe nur einbasisch, nur ein einziges ihrer beiden typischen Wasserstoffatome hat eine, wohl ausgesprochene, basische Funktion.

Obwohl nun eines ihrer typischen Wasserstoffatome durch positive Metalle nicht ersetzbar ist, scheint man unter dem Einfluss starker Basen, wie Kalium- oder Natriumhydrat, dennoch darin gewisse negative Elemente, wie Zinn und Kupfer, substituiren zu können.

2) Bei der Behandlung mit Phosphorperchlorid liefern diese Säuren und ihre Salze ein Dichlorid ihres Radikals:

$$\left.\begin{matrix}(C_3H_4O'')_2\\ Ca''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 4PCl_5$$

Calcium-lactat. Phosphor-perchlorid.

$$= 4PCl_3O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Ca''\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C_3H_4O''\\ Cl_2\end{matrix}\right\}\right)$$

Phosphor-oxychlorid. Chlor-wasserstoff. Calcium-chlorid. Lactyl-chlorid.

Bemerkung: Letztere Reaktion ist nach Naquet indessen nicht allgemein, da Thymotinsäure nur Wasser verliert, indem ein sehr stabiles Anhydrid entsteht:

$$C_{11}H_{14}O_3 + PCl_5 = PCl_3O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + C_{11}H_{12}O_2$$

Thymotin-säure. Phosphor-perchlorid. Phosphor-oxychlorid. Chlor-wasserstoff. Thymotid.

Auch Gerhardt hat schon früher beobachtet, dass sich bei der Behandlung der Salicylsäure, nicht mit Phosphorperchlorid, sondern mit Phosphoroxychlorid neben Chlorwasserstoff das Anhydrid dieser Säure bildet.

$$3C_7H_6O_3 + PCl_3O = PH_3O_4 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + 3C_7H_4O_2$$

Salicyl-säure. Phosphor-oxychlorid. Phosphor-säure. Chlor-wasserstoff. Salicylid.

Dann haben wir auch gesehen, das die nach der Frankland-schen Methode bereiteten Aether der zweiatomigen, einbasischen Säuren bei Einwirkung von Phosphorprotochlorid H_2O verlieren und in die Aether von Säuren einer anderen Reihe übergehen.

$$3C_6H_{11}(C_2H_5)O_3 + PCl_3 = PH_3O_3 + 3HCl$$

Aethyl-leucat. Phosphor-protochlorid. Phosphorige Säure. Chlor-wasserstoff.

$$+ C_6H_9(C_2H_5)O_2$$

Aethyl-äthylcrotonat.

3) Bringt man diese Chloride mit Wasser zusammen, so gehen sie in Chlorwasserstoff und eine gechlorte, einatomige Säure derselben Reihe über.

$$C_3H_4O'' \left. \begin{matrix} \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O = \left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} + C_3H_5ClO_2$$

Lactyl-chlorid. Wasser. Chlorwasserstoff. Chlorpropionsäure.

Die auf diesem Wege dargestellte einfach gechlorte Säure kann ihr Chlor gegen nascirenden Wasserstoff vertauschen; auf diese Weise kann man von einer, drei Sauerstoffatome enthaltenden Säure zu einer solchen übergehen, die nur zwei Atome dieses Elementes einschliesst.

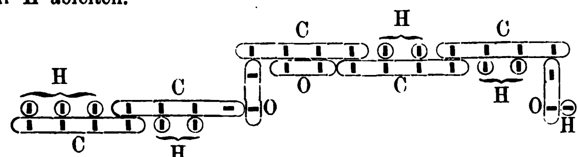
Die erwähnte Reaktion ist vorauszusehen; die Chloride der Alkoholradikale widerstehen der Einwirkung des Wassers, während diejenigen der Säureradikale durch Wasser vollständig zersetzt werden. Da sich die zweiatomigen und einbasischen Säuren als zugleich mit alkoholischen wie mit sauren Eigenschaften begabte Körper ansehen lassen, so sind ihre Chloride durch Wasser nur theilweise zersetzbar.

4) Bei der Behandlung der Chloride mit Alkokol entsteht Chlorwasserstoff, während der Rest des Alkohols C_2H_5O, der HO und folglich auch Cl äquivalent ist, an die Stelle von einem Chloratom tritt.

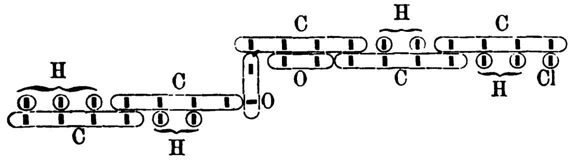
$$C_3H_4O'' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right\} O = C_3H_4O'' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

Lactyl-chlorid. Alkohol. Aethylchlorlactat. Chlorwasserstoff.

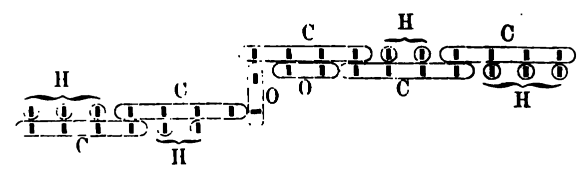
Der so entstehende Körper kann, je nachdem man seine Beziehungen zu der Säure, von der er sich ableitet, oder zu der, derselben Reihe angehörigen, einatomigen Säure in das Auge fasst, als Milchsäureäthylchlorhydrin, oder als Aethylchlorpropionat angesehen werden. Er lässt sich in der That vom Aethylacetat durch Substitution von Cl für ƟH, vom Aethylpropionat durch Substitution von Cl für H ableiten.



Aethyllactat.



Mischsäureäthylchlorhydrin oder Aethylchlorpropionat.



Aethylpropionat.

5) Mit Kaliumhydrat gehen diese Aethylchlorhydrine unter Bildung von Kaliumchlorid und Rückbildung von Alkohol in das Kaliumsalz der ursprünglichen Säure über.

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big)' = C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right. + \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}$$

Aethylchlorlactat. Kaliumhydrat. Kaliumlactat. Kaliumchlorid.

$$+ \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Alkohol.

6) Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Aethylchlorhydrine setzt man den Rest C_2H_5O an Stelle des Chlors ein und erhält einen Diäthyläther der ursprünglichen Säuren.

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\Big\} + C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Chlormilchsäure. Natriumalkoholat. Natriumchlorid. Diäthyllactat.

7) Behandelt man die Diäthyläther dieser Säuren mit Kaliumhydrat, so entsteht Alkohol und das Kaliumsalz eines sauren Aethers, das durch einen Ueberschuss von Alkali nicht verseift wird und aus dem man ersteren mit Leichtigkeit abtrennen kann.

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}H\\K\end{matrix}\Big\}O = C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Diäthyllactat. Kaliumhydrat. Kaliumäthyllactat. Alkohol.

Es ist begreiflich, warum das zweite Aethylmolekül nicht durch Kaliumhydrat ausgetrieben werden kann, denn die in Rede stehenden Säuren können keine Salze mit zwei Molekülen Kalium bilden.

8) Lässt man die Säuren dieser Gruppe direkt auf Alkohol einwirken, oder destillirt man eines ihrer Salze mit Kaliumäthylsulfat, so erhält man einen neutralen Aether mit einem Aethyl, der mit dem sauren Monäthyläther, dessen Bildungsweise wir erwähnt haben, isomer ist.

$$SO_2''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\right. + C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right. = SO_2''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Kaliumäthylsulfat. Kaliumlactat. Neutrales Kaliumsulfat. Monäthyllactat

Man muss annehmen, dass bei denjenigen Aethern, welche mit sauren Eigenschaften begabt sind, das Aethyl an Stelle des alkoholischen Wasserstoffes getreten ist, während das Aethyl in den neutralen Aethern die Stelle des positiven Wasserstoffs einnimmt.

Ein Blick auf die letzte Gleichung wird das darthun; hier sieht man das Aethyl offenbar an die Stelle des Kaliums eintreten.

9) Die neutralen Monäthyläther entwickeln mit metallischem Kalium Wasserstoff, indem Kaliumderivate entstehen, welche mit den Kaliumsalzen der sauren Aether isomer sind.

$$2\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OK\\OC_2H_5\end{matrix}\right.\right)$$

Monäthyllactat. Kalium. Wasserstoff. Kaliummonäthyllactat.

Das Kaliummonäthyllactat ist mit dem Kaliumäthyllactat:

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\right.$$

isomer.

Die Kaliumderivate der neutralen Monäthyläther liefern bei der Behandlung mit Aethyljodid Kaliumjodid und Diäthyläther. Ein analoges Resultat tritt bei Behandlung der Silbersalze der sauren Aether mit Aethyljodid ein.

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Kalium-monäthyllactat. Aethyljodid. Kaliumjodid. Diäthyllactat.

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OAg\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\} + C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Silberäthyllactat. Aethyljodid. Silberjodid. Diäthyllactat.

10) Mit alkoholischem Ammoniak behandelt, liefern die Diäthyläther Alkohol und die Aether amidirter Säuren.

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\ \cdot\cdot\end{matrix}\right.\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Diäthyllactat. Ammoniak. Alkohol. Aethyllactamat (Lactamethan.)

Diese neuen Verbindungen gehen mit Alkalien in Ammoniak und die Salze der sauren Monäthyläther über.

$$\left(C_3H_4O''\begin{cases}OC_2H_5\\ .\end{cases}\right)' \left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_3H_4O''\begin{cases}OC_2H_5\\OK\end{cases} + NH_3$$

Lactamethan. Kaliumhydrat. Kaliumäthyllactat. Ammoniak.

11) Bei der Einwirkung von Kaliumbutyrat auf die gechlorten Säuren, welche aus der Reaktion von Wasser auf die Bichloride der zweiatomigen und einbasischen Säureradikale entstanden sind, erhält man Verbindungen, welche sich von diesen Säuren durch Substitution von Butyryl für Wasserstoff ableiten lassen. Diese Körper sind unbeständig. Wendet man aber an Stelle der Chlorhydrine dieser Säuren deren Aethylchloride an, so entstehen stabile Butyroäthyläther, welche durch Alkalien in Alkohol, Butyrat und das Alkalisalz derjenigen zweiatomigen Säure zerlegt werden, die in ihrer Verbindung vorkommt.

$$C_3H_4O''\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\K\end{matrix}\right\}O = C_3H_4O''\begin{cases}OC_4H_7O\\OC_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Milchsäure-äthylchlorhydrin. Kalium-butyrat. Aethyllacto-butyrat. Kalium-chlorid.

12) In der Hitze verlieren die einatomigen, einbasischen Säuren ein Molekül Wasser und liefern ein Anhydrid.

$$C_3H_4O''\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = H_2O + C_3H_4O''O$$

Milchsäure. Wasser. Lactid. (Milchsäureanhydrid.)

Lässt man die Hitze nur mit grosser Mässigung einwirken, so geschieht der Austritt von Wasser auf Kosten von zwei Molekülen Säure und man erhält eine condensirte Säure.

$$2\left(C_3H_4O''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\right) = H_2O + \begin{matrix}C_3H_4O''\\C_3H_4O''\end{matrix}\begin{cases}OH\\O''\\OH\end{cases}$$

Milchsäure. Wasser. Dimilchsäure (früher wasserfreie Milchsäure genannt.)

13) Die Anhydride liefern bei der Behandlung mit Ammoniak Amide, welche durch Kaliumhydrat unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung eines Kaliumsalzes zersetzt werden.

$$C_3H_4O''O + NH_3 = \left(C_3H_4O''\begin{cases}OH\\ .\end{cases}\right)' \left.\begin{matrix}\\ H^2\end{matrix}\right\} N$$

Milchsäure-anhydrid. Ammoniak. Lactamid.

$$\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\ .\end{matrix}\right)'\right.\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = C_3H_4O\left\{\begin{matrix}OH\\ OK\end{matrix}\right. + NH_3$$

Lactamid. Kaliumhydrat. Kaliumlactat. Ammoniak.

Alle Bemühungen, die von zwei Molekülen ableitbaren Amide zu erhalten, sind bis jetzt gescheitert, obwohl die Zweiatomigkeit dieser Säuren deren Existenz sehr wahrscheinlich macht.

14) Aethylamin wirkt auch auf diese Anhydride ein. — Die hierbei sich bildenden Amide sind mit den amidirten Aethern isomer, welche bei Einwirkung von Ammoniak auf Diäthyläther entstehen. Während letztere einen sauren Aether und Ammoniak liefern, wenn man sie mit Alkalien behandelt, entwickelt sich aus den ersteren unter gleichen Bedingungen Aethylamin, während sich die ursprüngliche Säure zurückbildet.

$$\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\ .\end{matrix}\right)'\right.\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\ OK\end{matrix}\right. + NH_3$$

Lactamid. Kaliumhydrat. Kaliumäthyllactat. Ammoniak.

$$\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\ .\end{matrix}\right)'\right.\left.\begin{matrix}\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\ OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Lactäthylamid. Kaliumhydrat. Kaliumlactat. Aethylamin.

Wie bereits bemerkt, erhält man bei der Einwirkung von Ammoniak auf die einatomigen, einfach gechlorten und gebromten Säuren ein Amid der zweiatomigen, einbasischen Säure derselben Reihe. Dieses Amid ist sauer und mit demjenigen isomer, das bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Anhydride dieser letzteren Säuren entsteht und neutral ist.

Zur Erklärung der Isomerie dieser beiden Amide muss man annehmen, dass die Monamide der in Frage stehenden Säuren ein Molekül Ammoniak darstellen, in welchem H durch einen einatomigen Rest ersetzt ist, der sich von den Säuren durch Austritt von OH ableitet; wenn nun die ausgetretene Gruppe OH den vom Alkohol herstammenden Wasserstoff enthält, so enthält diejenige, welche als integrirender Theil des Restes in das Ammoniakmolekül eintritt, noch positiven Wasserstoff und man hat ein saures Amid. Entgegengesetzten Falls enthält das Amid den alkoholischen Wasserstoff und ist neutral; bezeichnet man die beiden Wasserstoffatome mit den Zeichen

+ und —, um anzuzeigen, welches positiv und welches negativ ist, so geben die Formeln einen guten Einblick in die Isomerie:

$$C_2H_2O''\left\{\begin{matrix}OH-\\OH+\end{matrix}\right. \quad - \quad OH- \quad = \quad \left(C_2H_2O''\left\{\begin{matrix}\cdot\\OH+\end{matrix}\right.\right)'$$

Glycolsäure. Einatomiger Rest.

dieser einatomige Rest giebt, wenn er in Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ für H eintritt, das Amid $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_2O''\left\{\begin{matrix}\cdot\\OH+\end{matrix}\right.\right)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$, welches noch einen positiven Wasserstoff enthält und desshalb sauer ist. Dieses Amid ist das Glycocoll.

Zieht man dagegen von der Glycolsäure die Gruppe OH+ ab, so bleibt der Rest $\left(C_2H_2O''\left\{\begin{matrix}\cdot\\OH-\end{matrix}\right.\right)'$. Dieser tritt für den Wasserstoff des Ammoniaks ein und liefert ein Amid, was keinen positiven Wasserstoff enthält und desshalb neutral ist.

15) Bei Behandlung der Säuren dieser Gruppe mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure bildet sich Wasser; die Gruppe HO, welche den alkoholischen Wasserstoff enthält, tritt aus und Chlor oder Brom treten in das Molekül ein; es bildet sich alsdann ein gechlortes oder gebromtes Derivat der einatomigen Säure derselben Reihe:

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH-\\OH+\end{matrix}\right. \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix}H-\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad C_3H_4ClO.H+O$$

Milchsäure. Chlorwasserstoff. Wasser. Chlorpropionsäure.

16) Jodwasserstoffsäure bildet kein jodhaltiges Derivat, sondern führt die zweiatomige Säure direkt auf eine niedrigere Stufe der Oxydation zurück, indem sie sie in eine einatomige Säure verwandelt. Nach Kekulé erklärt sich diese Erscheinung folgendermaassen:

Die Reaktion auch in diesem Falle zunächst gerade so, wie bei der Chlor- und Bromwasserstoffsäure vor sich, nur wirkt die Jodwasserstoffsäure dann weiter auf die jodirten Säuren ein, Jod scheidet sich ab und es bleibt eine jodfreie, einatomige Säure zurück.

Erste Phase:

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} \quad = \quad C_3H_4JO.OH \quad + \quad H_2O$$

Milchsäure. Jodwasserstoff. Jodpropionsäure. Wasser.

Zweite Phase:

$$C_3H_4JO.OH + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} + C_3H_5O.OH$$

Jodpropionsäure. Jodwasserstoff. Jod. Propionsäure.

Kekulé hat in der That gezeigt, dass alle jodhaltigen Derivate durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure eine analoge Reaktion erleiden.

Die aromatischen, zweiatomigen und einbasischen Säuren, welche ein Atom, vom Phenol herstammenden, Wasserstoff haben, werden durch Jodwasserstoffsäure nicht reducirt; die, welche einen alkoholischen Wasserstoff einschliessen, erleiden dieselbe Reduktion wie die zur Fettsäurereihe gehörigen.

Condensirte, von den zweiatomigen und einbasischen Säuren ableitbare Säuren. — Wie die zweiatomigen Alkohole Condensationsprodukte liefern können, welche in ihrer Zusammensetzung *n* Moleküle des Alkohols weniger *n*—1 Moleküle Wasser darstellen, so können sich auch aus den mehratomigen Säuren condensirtere Säuren bilden, in welchen das mehratomige Radikal der Säure angehäuft ist und wobei der Sauerstoff als Band zwischen diesen Radikalen dient.

Man erhält den Monäthyläther der ersten condensirten Säure, wenn man das Kaliumsalz der gewöhnlichen Säure mit ihrem Aethylchlorhydrin behandelt.

$$C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C_3H_4O''\\C_3H_4O''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OC_2H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Milchsäureäthylchlorhydrin. Kaliumlactat. Monäthyldilactat. Kaliumchlorid.

Höchst wahrscheinlich erhält man bei diesem Versuche die Diäthyläther der ersten condensirten Säure, wenn man an Stelle des Kaliumsalzes der Säure das des Aethyläthers anwendet.

Wenn man das Kalksalz der Säure erhitzt, erhält man das Kalksalz einer condensirten Säure des ersten Grades.

$$\left.\begin{matrix}\left[C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\right]'\\\left[C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\right]'\end{matrix}\right\}Ca'' = H_2O + \begin{matrix}C_3H_4O''\\C_3H_4O''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\rightarrow\\O''\\OCa\rightarrow\end{matrix}\right\}$$

Calciumlactat. Wasser. Calciumdilactat.

Die condensirte Säure, von der sich diese Produkte ableiten lassen, konnte bis jetzt nicht im freien Zustande erhalten werden. Doch entsteht bei mässiger Einwirkung der Hitze auf Milchsäure

nach Pelouze ein Körper, welcher, von ihm wasserfreie Milchsäure genannt, nach unseren jetzigen Anschauungen Dimilchsäure

$$\begin{matrix} C_3H_4O'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C_3H_4O'' \left\{ OH \right. \end{matrix}$$

sein würde.

Man kennt auch Körper, die drei Säureradikale enthalten und zweimal condensirt sind. Derartige Verbindungen bilden sich zugleich mit den Condensationsprodukten des ersten Grades bei der Einwirkung eines Aethylchlorhydrins auf ein Kaliumsalz. So bildet sich in dem erwähnten Beispiel neben dem Monäthyldilactat Diäthyltrilactat:

$$\begin{matrix} C_3H_4O'' \left\{ OC_2H_5 \right. \\ \quad O'' \\ C_3H_4O'' \\ \quad O'' \\ C_3H_4O'' \left\{ OC_2H_5 \right. \end{matrix}$$

Die Bildung dieser Körper durch Einwirkung eines zweiten Moleküls des Aethylchlorhydrins auf das erste Produkt der Condensation ist leicht verständlich.

$$\left. \begin{matrix} C_3H_4O'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C_3H_4O'' \left\{ OC_2H_5 \right. \end{matrix} \right\} + C_3H_4O'' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right. = \left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

Monäthyldilactat. — Milchsäureäthylchlorhydrin. — Chlorwasserstoff.

$$+ \left. \begin{matrix} C_3H_4O'' \left\{ OC_2H_5 \right. \\ \quad O'' \\ C_3H_4O'' \\ \quad O'' \\ C_3H_4O'' \left\{ OC_2H_5 \right. \end{matrix} \right\}$$

Diäthyltrilactat.

Auch durch Einwirkung eines Säureanhydrids dieser Gruppe auf den Diäthyläther derselben Säure entstehen dieselben Verbindungen.

$$2C_3H_4O''O + C_3H_4O'' \left\{ \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right. = \left. \begin{matrix} C_3H_4O'' \left\{ OC_2H_5 \right. \\ \quad O'' \\ C_3H_4O'' \\ \quad O'' \\ C_3H_4O'' \left\{ OC_2H_5 \right. \end{matrix} \right\}$$

Milchsäureanhydrid. — Diäthyllactat. — Diäthyltrilactat.

Durch die Einwirkung des Aethylchlorhydrins einer Säure auf das Kaliumsalz einer anderen Säure kann man gemischte condensirte Säuren darstellen, welche nicht blos die beiden Radikale zweier zu derselben, sondern auch diejenigen zweier zu verschiedenen Gruppen gehöriger, Säuren enthalten können.

$$2\left(C_3H_4O''\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases}\right) + C_4H_4O_2''\begin{cases}OK\\OK\end{cases} = \left.\begin{array}{ll}C_3H_4O'' & \}\,OC_2H_5\\ & \;O''\\ C_4H_4O_2'' & \\ & \;O''\\ C_3H_4O'' & \}\,OC_2H_5\end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Milchsäureäthylchlorhydrin. **Kaliumsuccinat.** **Diäthyllactosuccinat.** **Kaliumchlorid.**

Man sieht, dass die Reaktionen, welchen diese condensirten Produkte ihre Entstehung verdanken, dieselben sind wie diejenigen, nach welchen die condensirten Derivate der Glycole entstehen.

Während also die Di- und Triäthylenalkohole durch die Einwirkung von Aethylenoxyd oder Bromhydrin auf Glycol entstehen, bildet sich das Aethyldilactat oder Diäthyltrilactat durch die Einwirkung von Milchsäureäther auf Lactid oder von Kaliumlactat auf Milchsäureäthylchlorhydrin.

$$1)\quad C_2H_4''\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2C_2H_4O = \left.\begin{array}{ll}C_2H_4'' & \}\,OH\\ & \;O''\\ C_2H_4'' & \\ & \;O''\\ C_2H_4'' & \}\,OH\end{array}\right\}$$

Glycol. **Aethylenoxyd.** **Triäthylenglycol.**

$$C_3H_4O''\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + 2C_3H_4O_2 = \left.\begin{array}{ll}C_3H_4O'' & \}\,OC_2H_5\\ & \;O''\\ C_3H_4O'' & \\ & \;O''\\ C_3H_4O'' & \}\,OC_2H_3\end{array}\right\}$$

Milchsäureäther. **Lactid.** **Diäthyltrilactat.**

$$2)\quad C_2H_4''\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + C_2H_4''\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} = \left.\begin{array}{ll}C_2H_4'' & \}\,OH\\ & \;O''\\ C_2H_4'' & \}\,OH\end{array}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Glycol. **Chlorhydrin.** **Diäthylenglycol.** **Chlorwasserstoff.**

$$C_3H_4O''\begin{cases}OH\\OK\end{cases} + C_3H_4O''\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases} = \left.\begin{array}{ll}C_3H_4O'' & \}\,OH\\ & \;O''\\ C_3H_4O'' & \}\,OC_2H_5\end{array}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$$

Kaliumlactat. **Aethylchlorlactat.** **Monäthyldilactat.** **Chlorwasserstoff.**

$$3)\quad \left.\begin{array}{ll}C_2H_4'' & \}\,OH\\ & \;O''\\ C_2H_4'' & \}\,OH\end{array}\right\} + C_2H_4''\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} = \left.\begin{array}{ll}C_2H_4'' & \}\,OH\\ & \;O''\\ C_2H_4'' & \\ & \;O''\\ C_2H_4'' & \}\,OH\end{array}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Diäthylenglycol. **Glycolchlorhydrin.** **Triäthylenglycol.** **Chlorwasserstoff.**

$$\left.\begin{array}{ll}C_3H_4O'' & \}\,OH\\ & \;O''\\ C_3H_4O'' & \}\,OC_2H_5\end{array}\right\} + C_3H_4O''\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases} = \left.\begin{array}{ll}C_3H_4O'' & \}\,OC_2H_5\\ & \;O''\\ C_3H_4O'' & \\ & \;O''\\ C_3H_4O'' & \}\,OC_2H_5\end{array}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Monäthyldilactat. **Milchsäureäthylchlorhydrin.** **Diäthyltrilactat.** **Chlorwasserstoff.**

Wurtz hat durch Oxydation des Diäthylenglycols $\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ \\ C_2H_4'' \end{matrix}\begin{matrix} \} OH \\ \} O'' \\ \} OH \end{matrix}\right\}$ eine Säure, die Diglycolsäure $\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ \\ C_2H_2O'' \end{matrix}\begin{matrix} \} OH \\ \} O'' \\ \} OH \end{matrix}\right\}$ erhalten. Es ist nicht festgestellt, ob diese Säure das Homolog der Dimilchsäure ist, deren Aethyläther man kennt. Die verhältnissmässig grosse Stabilität der aus dem Diäthylenglycol bereiteten Säure, sowie die geringe Beständigkeit der Dimilchsäure, die aus ihren Verbindungen nicht in Freiheit gesetzt werden kann, lässt über die Homologie Zweifel aufkommen. Vielleicht ist die von Wurtz als Diglycolsäure bezeichnete Säure Oxalo-äthylensäure und hat die Formel $\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ \\ C_2H_4'' \end{matrix}\begin{matrix} \} OH \\ \} O'' \\ \} OH \end{matrix}\right\}$ und nicht die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ \\ C_2H_2O'' \end{matrix}\begin{matrix} \} OH \\ \} O'' \\ \} OH \end{matrix}\right\}$. Bedenkt man, dass man bei der Oxydation des Triäthylenglycols nicht mehr als zwei Sauerstoffatome durch Substitution einführen kann, obwohl die Säure drei Moleküle Aethylen enthält, bei denen die Substitution vor sich gehen könnte, so wird man versucht sein, die Richtigkeit der zweiten Hypothese anzunehmen, besonders da man sich bei Annahme derselben auch über die Verschiedenheiten in den Eigenschaften, welche zwischen der bis jetzt Diglycolsäure genannten Säure und der Dimilchsäure bestehen, Rechenschaft zu geben vermag.

Uebrigens lässt sich diese Frage erst dann ganz entscheiden, wenn man die durch Oxydation des Dipropylenglycols erhaltene Säure dargestellt und sich überzeugt hat, ob die daraus erhaltenen Derivate isomer oder identisch mit denjenigen sind, die man direkt aus der Milchsäure darstellt.

Das erste Glied der Säurereihe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_3$ würde die Kohlensäure CH_2O_3 sein, die zu dem unbekannten Methylenglycol dieselben Beziehungen hat wie die Glycolsäure zum Aethylenglycol.

Die Kohlensäure existirt nicht, man kennt nur deren Anhydrid. Da aber dieses Anhydrid mit Alkalibasen Salze mit zwei Atomen Metall liefert, so ist klar, dass die Kohlensäure, wenn sie existirt, sowohl zweibasisch als zweiatomig sein würde, während ihre Homologen nur einbasisch sind. In einem besonderen, der Atomigkeit und Basicität gewidmeten Abschnitte soll diese Anomalie eine Erklärung finden.

Säuren dieser Gruppe. — Es sind bekannt: 1) In der Reihe $C_nH_{2n}O_3$:

Die Glycolsäure $C_2H_4O_3$, dem Glycol $C_2H_6O_2$ entsprechend.

Die Milchsäure $C_3H_6O_3$, dem Propylglycol $C_3H_8O_2$ entsprechend.

Die Oxybuttersäure $C_4H_8O_3$ und ihr Isomer, die Dimethoxalsäure, von welchen die erstere dem Butylglycol $C_4H_{10}O_2$, die letztere einem unbekannten Isomer desselben entspricht.

Die Aethomethoxalsäure $C_5H_{10}O_3$, der Oxyvaleriansäure isomer, welche sich von dem Amylglycol $C_5H_{12}O_2$ ableitet.

Der der Dimethoxalsäure entsprechende Glycol ist unbekannt; er wird gleichfalls die Formel $C_5H_{12}O_2$ besitzen.

Die Leucinsäure und die ihr isomere Diäthoxalsäure $C_6H_{12}O_3$, von denen die erstere zu dem Hexylglycol $C_6H_{14}O_2$, die letztere zu einem unbekannten Isomer desselben in Beziehung steht.

Der Milchsäure entspricht, neben anderen, ein Isomer, die Fleischmilchsäure. Die Oxybuttersäure wird, je nach dem Verfahren, nach welchem sie dargestellt wurde, bald als Butylactinsäure, bald als Acetonsäure bezeichnet. Ob diese Namen dieselbe Säure oder nur Isomere bezeichnen, bleibt noch zu entscheiden.

2) In der Reihe $C_nH_{2n-2}O_3$:

Die Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$, einem Glycol $C_3H_6O_2$* entsprechend.

Die Convolvulinolsäure $C_{13}H_{24}O_3$, einem Glycol $C_{13}H_{26}O_2$* entsprechend.

Die Jallapinolsäure $C_{16}H_{30}O_3$, einem Glycol $C_{16}H_{32}O_2$* entsprechend.

Die Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, einem Glycol $C_{18}H_{36}O_2$* entsprechend.

3) In der Reihe $C_nH_{2n-4}O_3$:

Die Guaiacsäure $C_6H_8O_3$, einem Glycol $C_6H_{10}O_2$* entsprechend.

4) In der Reihe $C_nH_{2n-6}O_3$:

Ist bis jetzt kein Glied bekannt.

5) In der Reihe $C_nH_{2n-8}O_3$:

Die Salicylsäure, die Oxybenzoësäure und die Paroxybenzoësäure $C_7H_6O_3$, von denen erstere dem Saligenin $C_7H_8O_2$, die beiden anderen unbekannten Isomeren dieses Körpers entsprechen.

Die Formobenzoylsäure, die Cresotinsäure, die Anissäure $C_8H_8O_3$, welche entsprechen: Erstere dem unbekannteu Toluylglycol, die zweite einem gleichfalls unbekannten Homolog des Saligenins, die dritte dem Anisalkohol $C_8H_{10}O_2$.

Die Säure $C_9H_{10}O_3$, welche man durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf das Cyanhydrin des Anisalkohols erhält, und die dem unbekannten Xylenylglycol $C_9H_{12}O_2$* entspricht.

Die Phloretinsäure $C_9H_{10}O_3$, einem Homolog des Saligenins $C_9H_{12}O_2$, entsprechend.

Die Thymotinsäure $C_{11}H_{14}O_3$, dem Thymosaligenin $C_{11}H_{16}O_2$* entsprechend.

Die Anissäure ist die Methylparoxybenzoësäure. Unter gewissen Bedingungen trennt sich die Methylgruppe von der Säure ab, die nur ein Hydroxyl enthält. Ladenburg hat ihre Synthese ausgeführt, indem er in die Paroxybenzoësäure CH_3 für H einführte. Die durch Einwirkung von Alkali auf einen Cyanwasserstoffäther dargestellte Säure $C_9H_{10}O_3$ muss nicht bloss ein Isomer des wahren Homologs der Oxybenzoësäure und der Formobenzoylsäure sein, sondern auch ein Isomer des Homologs der Anissäure.

6) In der Reihe $C_nH_{2n-10}O_3$:

Die Cumarsäure $C_9H_8O_3$, dem Cinnamylglycol $C_9H_{10}O_2$* entsprechend.

7) Von der Reihe $C_nH_{2n-12}O_3$:

Ist bis jetzt kein Glied bekannt.

8) In der Reihe $C_nH_{2n-14}O_3$:

Ist kein Glied bekannt.

9) In der Reihe $C_nH_{2n-16}O_3$:

Die Benzylsäure $C_{14}H_{12}O_3$, dem Glycol $C_{14}H_{14}O_2$ entsprechend. Letzterer steht zum Benzaldehyd in demselben Verhältniss wie das Pinakon zum Aceton. Das Hydrobenzoïn könnte dieser Glycol sein.

$$\underset{\text{Aceton.}}{2C_3H_6O} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Pinakon.}}{C_6H_{14}O_2}$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd.}}{2C_7H_6O} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Benzylglycol.}}{C_{14}H_{14}O_2}$$

Betrachtung der wichtigsten, zu dieser Gruppe gehörigen Säuren.

Glycolsäure $C_2H_4O_3 = C_2H_2O'' \begin{cases} OH- \\ OH+ \end{cases}$. Darstellung: — 1) Die Glycolsäure wurde zuerst von Strecker und Socoloff durch Kochen der Benzoglycolsäure mit verdünnten Säuren dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_2O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Benzoglycolsaure. Wasser. Glycolsaure. Benzoësäure.

2) Sie entsteht ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll.

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} NO \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\right\}$$

Glycocoll. Salpetrige Säure. Stickstoff.

$$+ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + C_2H_2O''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Wasser. Glycolsäure.

3) Die Glycolsäure wird gewöhnlich durch Zersetzung der Monochloracetate erhalten. Man erhitzt zu dem Zwecke Kaliummonochloracetat mit etwas Wasser einige Stunden auf 120°, zieht die Masse mit Aetheralkohol aus, stellt daraus das Kupferglycolat dar und zersetzt letzteres mit Schwefelwasserstoff (Heintz); die Reaktion geht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2ClO \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Kaliummonochloracetat. Wasser. Glycolsäure. Kaliumchlorid.

vor sich.

4) Die Glycolsäure entsteht ferner auch bei langsamer Oxydation des Glycols mit verdünnter Salpetersäure. (Wurtz).

Eigenschaften: — Die Glycolsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich; die Lösung der reinen Säure hinterlässt beim Verdunsten sehr zerfliessliche Krystalle. Durch Oxydation geht die Glycolsäure leicht in Oxalsäure über. Die Glycolate enthalten ein Atom Metall.

Milchsäure $C_3H_4O''\left\{\begin{matrix} OH- \\ OH+ \end{matrix}\right.$. — Die Milchsäure lässt sich nach vielen Methoden darstellen, sie wurde auch fertig gebildet im Fleisch der Thiere gefunden. Letztere ist aber mit der durch Fermentation erhaltenen, gut untersuchten Säure nur isomer und nicht identisch.

Darstellung: Die Milchsäure entsteht bei einer besonderen Gährung verschiedener Zuckerarten, der Stärke und analoger Substanzen und wird auf diesem Wege gewöhnlich dargestellt. Man mengt zu diesem Zwecke Wasser, Rohrzucker, Weinsäure, saure Milch, Schlemmkreide und alten Käse in den bei Gelegenheit der Buttersäure angegebenen Verhältnissen, und lässt das Gemenge längere Zeit, unter täglichem Umrühren in einer Temperatur von 30—35^0 stehen. Nach etwa zehn Tagen ist die Substanz zu einem dicken Brei von Calciumlactat erstarrt. Dann setzt man zehn Kilogramm kochendes Wasser und fünfzehn Gramm kaustischen Kalk dazu, lässt eine halbe Stunde kochen und filtrirt durch ein Tuch.

Verdampft man die Flüssigkeit fast zur Trockne und lässt sie vier bis fünf Tage stehen, so setzt sich krystallinisches Calciumlactat ab. Dieses wird ausgepresst und in dem zehnten Theil seines Gewichtes Wasser vertheilt, von neuem ausgedrückt, und dieses Verfahren noch zwei- bis dreimal wiederholt.

Ist das Calciumlactat trocken, so wird es in dem doppelten Gewicht kochenden Wassers gelöst und der Lösung auf jedes Kilogramm Calciumsalz 210 Gramm Schwefelsäure zugesetzt; diese Schwefelsäure muss vorher durch ein dem ihrigen gleiches Gewicht Wasser verdünnt werden. Es bildet sich auf Zusatz der Säure ein reichlicher Niederschlag von Calciumsulfat, der durch Filtriren der noch heissen Flüssigkeit durch Leinewand weggebracht wird.

Zu dem Filtrat setzt man dann 289 Gramm Zinkcarbonat auf 210 Gramm der angewandten Schwefelsäure, kocht eine Viertelstunde und filtrirt heiss. Das Zinklactat setzt sich nach dem Erkalten in Krystallen ab. Diese wascht man, um sie von kleinen Mengen Zinksulfat zu befreien, mit etwas kaltem Wasser. Das Kochen der Milchsäure mit dem Zinkcarbonat darf den Zeitraum einer halben Stunde nicht überschreiten, da sich bei längerem Kochen ein, wenig lösliches, basisches Salz bildet, das den Verlust einer grossen Menge des Produktes herbeiführen würde.

Das reine Zinklactat wird dann in seinem siebenfachen Gewicht siedenden Wassers gelöst und durch die Lösung ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, bis, selbst nach dem Erkalten der Flüssigkeit, kein Zinklactat mehr herausfällt. Dann filtrirt man, kocht das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs und dampft es auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein.

Es ist von Wichtigkeit, bei Darstellung der Milchsäure durch Gährung des Zuckers den Gährungsprozess zu unterbrechen, sobald

die Masse breiig geworden ist, da man sonst zuletzt Buttersäure erhalten würde.

2) Leitet man einen Strom salpetriger Säure durch eine wässrige Lösung von Alanin, so entsteht Milchsäure.

$$\left(\left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right)' \left.\begin{matrix} \\ H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}NO \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O$$

Alanin. Salpetrige Säure. Stickstoff. Wasser.

$$+ \quad C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right.$$

Milchsäure.

3) Milchsäure entsteht auch beim Erhitzen der Chlorpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_3H_4ClO \\ H\end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix}Ag \\ Ag\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag \\ Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Chlorpropionsaure. Silberoxyd. Wasser. Silberchlorid.

$$+ \quad 2\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right.\right)$$

Milchsäure.

4) Wurtz hat die Milchsäure durch Oxydation des Propylglycols dargestellt.

$$C_3H_6''\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right.$$

Propylglycol. Sauerstoff. Wasser. Milchsäure.

5) Durch Erhitzen von Glycolcyanhydrin mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat hat Wislicenus Milchsäure erhalten. Das Cyanhydrin wurde durch Einwirkung von einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid auf Chlorhydrin dargestellt.

$$C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH \\ CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N + C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH \\ C\left\{\begin{matrix}O'' \\ OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Glycolcyanhydrin. Kaliumhydrat. Wasser. Ammoniak. Kaliumlactat.

Nach dieser Methode erhält man aber die Fleischmilchsäure und nicht die Gährungsmilchsäure.

6) Lippmann hat Lactylchlorid $C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right.$ synthetisch, durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf Aethylen dargestellt.

$$C_2H_4 + CO''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} = C_3H_4O''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

Aethylen. Phosgengas. Lactylchlorid.

Eigenschaften: Die Milchsäure ist eine farblose, sirupartige Flüssigkeit, die bei 20,5° ein spec. Gew. von 1,215 hat; sie ist geruchlos, von stark saurem Geschmack und sehr hygroscopisch. In Wasser und Alkohol ist sie in allen Verhältnissen löslich, in Aether weniger, sie wird selbst bei — 24° noch nicht fest.

Zwei Tropfen Milchsäure bringen augenblicklich 100 Gramm Milch zum Gerinnen, auch coagulirt sie Eiweiss.

Die Milchsäure trübt weder Kalk- noch Baryt- und Strontianwasser. Kocht man sie mit Acetaten, so setzt sie in denselben die Essigsäure in Freiheit. — Das Calciumphosphat in den Knochen wird durch sie gelöst.

Zink- und Magnesiumacetat in wässriger Lösung werden durch Milchsäure zersetzt, indem sich unter Freiwerden von Essigsäure Zink- resp. Magnesiumlactat absetzen. Umgekehrt wird aber Zinklactat durch Kaliumacetat und Zinkacetat zersetzt.

Eine wässrige Lösung von Kupferlactat giebt auf Zusatz von Kaliumhydrat eine blaue Lösung Aus dieser wird die ganze Kupfermenge durch Calciumhydrat als Kupferhydrat gefällt.

Erhitzt man Milchsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich daraus unter Bräuung des Gemenges reines Kohlenoxyd.

Erhitzt man Milchsäure mit einem Gemenge von Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure, so liefert sie Chloral und Aldehyd. Ist die Chlormenge unzureichend, so entwickelt sich hauptsächlich Aldehyd.

Kochende Salpetersäure verwandelt die Milchsäure in Oxalsäure.

Erhitzt man ein Gemenge von 10 Theilen sirupöser Milchsäure mit 16 Theilen Benzoësäure, so bildet sich Wasser und eine neue Säure, die Benzomilchsäure.

$$C_3H_4O''\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + C_7H_5O.OH = C_3H_4O''\begin{cases}OC_7H_5O\\OH\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Milchsäure. Benzoësäure. Benzomilchsäure. Wasser.

Um diese Säure von einem Ueberschuss an Benzoësäure zu trennen, löst man sie in einer unzureichenden Menge von Natriumcarbonat, das in diesem Falle nur die Benzoësäure auflöst. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether, um die in Wasser gelöste, freie Benzoësäure zu entfernen und setzt Chlorwasserstoffsäure hinzu. Die Benzomilchsäure setzt sich in Krystallen ab.

Die Benzomilchsäure ist das Homolog der Benzoglycolsäure, die bei der Behandlung der Hippursäure mit salpetrigsauren Dämpfen entsteht.

Setzt man sirupöse Milchsäure einer Temperatur von 140° aus, so geht zunächst sehr verdünnte Milchsäure über; unterbricht man den Versuch, wenn die Destillation vorüber ist, so wird der Rest beim Erkalten krystallinisch. Diese Krystalle sind Milchsäureanhydrid oder Lactid.

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Lactid.}}{C_3H_4O''O}$$

Bei sehr starkem Erhitzen destillirt das Lactid zum Theil unter Zersetzung. Unter seinen Zersetzungsprodukten befindet sich Aldehyd, Citraconsäure, Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd.

$$\underset{\text{Lactid.}}{C_3H_4O''O} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O}$$

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{4\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Citraconsäure.}}{C_5H_6O_4} + \underset{\text{Aldehyd.}}{3C_2H_4O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Lässt man die Hitze weniger lang auf Milchsäure einwirken, so erhält man anstatt Lactid Dimilchsäure.

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{2\left(C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Dimilchsäure.}}{\begin{matrix}C_3H_4O''\\ \\C_3H_4O''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.}$$

Obwohl zweiatomig, ist die Milchsäure einbasisch, da sie nur ein Atom Wasserstoff gegen Metalle austauscht; auch besitzen die neutralen Lactate die Formel: $C_3H_4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OM'\end{matrix}\right.$.

Die Lactate sind insgesammt in Aether unlöslich, löslich in siedendem und wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Die Alkalilactate sind in kaltem Wasser löslich.

Die Isomerie der Gährungsmilchsäure und der Fleischmilchsäure tritt besonders bei den Salzen dieser Säuren hervor; so ist beispielsweise das Ferrolactat krystallinisch und enthält drei Moleküle Wasser, während das Ferrosarkolactat nicht krystallisirt.

Die Fleischmilchsäure wurde, wie schon bemerkt, durch Einwir-

kung von Kohlenstoffoxychlorid auf Aethylen $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_2\\ \overline{H_2}\end{matrix}\right.$ und durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf das Cyanhydrin des Glycols $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\ \underline{H_2}\\ H_2\\ CN\end{matrix}\right.$ dargestellt. Die eigentliche Milchsäure dagegen entsteht bei der Einwirkung von Aldehyd auf Wasser und Cyanwasserstoffsäure. Hieraus ergiebt sich für die Fleischmilchsäure die Constitutionsformel $\begin{matrix}C\\ |\\ C\\ |\\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\ \underline{H_2}\\ \underline{H_2}\\ O''\\ OH\end{matrix}\right.$ während die der eigentlichen Milchsäure $\begin{matrix}C\\ |\\ C\\ |\\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{H_3}\\ \underline{H}\\ OH\\ O''\\ OH\end{matrix}\right.$ ist.

Es ist in der That:

$$\underbrace{\begin{matrix}C\\ \vdots\\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\ \underline{H_2}\\ H_2\\ CN\end{matrix}\right.}_{\text{Glycolcyanhydrin.}} - \underbrace{N}_{\text{Stickstoff.}} + O_2H = \underbrace{\begin{matrix}C\\ \vdots\\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\ \underline{H_2}\\ H_2\\ CO_2H\end{matrix}\right. = \begin{matrix}C\\ |\\ C\\ |\\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\ \underline{H_2}\\ \underline{H_2}\\ O''\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Fleischmilchsäure.}}$$

und

$$\underbrace{\begin{matrix}C\\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{H_3}\\ O''\\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Aldehyd.}} + \underbrace{CNH}_{\text{Cyanwasserstoffsäure.}} = \underbrace{\begin{matrix}C\\ \vdots\\ C\\ \vdots\\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{H_3}\\ OH\\ \underline{H}\\ N\end{matrix}\right.}_{\text{Unbekannter intermediärer Körper.}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{\begin{matrix}C\\ |\\ C\\ |\\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{H_3}\\ \underline{OH}\\ \underline{H}\\ O''\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Eigentliche Milchsäure.}}$$

Von den zur Reihe der Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-8}O_3$ gehörigen Verbindungen ist die Salicylsäure am eingehendsten untersucht.

Salicylsäure. Die Salicylsäure, Spirsäure $C_7H_6O_3$, findet sich in den Blättern der Spiraea ulmaria und als Methylsalicylsäure im Wintergreenöl, dem Oel der Gaultheria procumbens.

Sie entsteht ferner beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in gelinde erwärmten Phenylalkohol, in dem man gleichzeitig Natriumstückchen auflöst.

Aus der letzteren Reaktion geht hervor, dass sich die Salicylsäure zum Phenylalkohol verhält wie die Benzoësäure zum Benzol.

C_6H_6	+	CO_2	=	$C_7H_6O_2$
Benzol.		Kohlensäure-anhydrid.		Benzoë-säure.

C_6H_6O	+	CO_2	=	$C_7H_6O_3$.
Phenol.		Kohlensäure-anhydrid.		Salicyl-säure.

Von Piria wurde sie bei dem Schmelzen der salicyligen Säure mit Kaliumhydrat entdeckt und entsteht noch bei mehreren anderen Reaktionen.

Die Salicylsäure krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in grossen, vierseitigen Säulen, aus heisser, wässriger Lösung in langen Nadeln, schmilzt bei 159⁰ und lässt sich vorsichtig sublimiren, beim raschen Erhitzen, besonders mit Glasstücken, zerfällt sie in Phenylalkohol und Kohlensäure.

Mit Braunstein- und Schwefelsäure behandelt liefert die Salicylsäure Ameisensäure.

Bei der Behandlung mit Chlor oder Brom werden 1, 2 oder 3H substituirt. Jod wirkt auf wässerige Salicylsäure nur in der Wärme ein und bildet beim Zusammenschmelzen mit trockner Salicylsäure verschiedene Substitutionsprodukte und einen rothen Körper von der Farbe des amorphen Phosphors und der Formel $C_{14}H_6J_4O_5$. Salpetersäure verwandelt die Salicylsäure in der Kälte in Nitrosalicylsäure, in der Wärme in Pikrinsäure und Kohlensäureanhydrid; die Salicylsäure färbt die Lösungen des Eisenoxyds tief violett.

Zweiatomige und zweibasische Säuren.

Darstellung. — Erste Methode: Manche dieser Säuren lassen sich durch Oxydation der entsprechenden Glycole darstellen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Glycol. Sauerstoff. Oxalsäure. Wasser.

Diese Oxydation geht indessen nur bei dem gewöhnlichen Glycol glatt von Statten. Es scheint zwar, dass auch der Propylglycol Malonsäure $\left.\begin{matrix}C_3H_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ liefert, doch ist es bis jetzt nicht gelungen, bei der Oxydation des Butyl- und Amylglycols analoge Körper darzustellen.

Vielleicht wird man diese erhalten, wenn man im Stande ist, im grösseren Maassstabe zu arbeiten. Immerhin wird die geringe Stabilität, welche complicirte Moleküle haben, in Folge deren sie bei Oxydationsversuchen vollständig auseinander gehen, ein schwer zu überwindendes Hinderniss sein.

Zweite Methode: Man kocht die Dicyanide der zweiatomigen Alkoholradikale mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat; es entwickelt sich Ammoniak, während das Alkalisalz einer Säure in Lösung bleibt, die dem Glycol entspricht, der in der Reihe zwei Glieder höher steht als die angewandte Cyanverbindung.

Die Reaktion, welche die Bildung dieser Säuren aus den Cyanwasserstoffäthern und Kaliumhydrat veranlasst, wird durch folgende oder eine analoge Gleichung versinnlicht:

$$C_3H_6''\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = C_3H_6''\left\{\begin{matrix}CO_2K\\CO_2K\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$$

Propylencyanid. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumpyrotartrat. Ammoniak.

Die zu diesen Versuchen angewandten Cyanide stellt man dar, indem man die Bromide der Radikale in verdünnter alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid erhitzt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\Br_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(CN)_2\end{matrix}\right\}$$

Aethylenbromid. Kaliumcyanid. Kaliumbromid. Aethylencyanid.

Es ist nicht nöthig, die Dicyanhydrine vorher zu reinigen, wenn man sie zu der fraglichen Reaktion anwenden will.

Die Säuren, welche man auf diese Weise erhält, scheinen bis

jetzt völlig mit den nach anderen Methoden dargestellten identisch zu sein.

Dritte Methode: Mehrere dieser Säuren lassen sich darstellen, indem man Wasserstoff an weniger wasserstoffreiche Säuren fixirt. So können die Itaconsäure und ihre Isomeren, die Citraconsäure und die Mesaconsäure H_2 fixiren und sich in Brenzweinsäure verwandeln.

Gerade so verhält es sich mit der Maleïnsäure und der Fumarsäure, die durch Fixirung von H_2 in Bernsteinsäure übergehen.

$$\underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4}$$

$$\underset{\text{Itaconsäure.}}{C_5H_6O_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Brenzweinsäure.}}{C_5H_8O_4}$$

Vierte Methode: Zu dieser Gruppe gehörige Säuren entstehen auch noch bei der Einwirkung der Wärme auf zusammengesetzte Säuren. Lässt man z. B. die Wärme auf Weinsäure einwirken, so entsteht Brenzweinsäure (Pyroweinsäure).

$$\underset{\text{Weinsäure.}}{2(C_4H_6O_6)} = \underset{\text{Brenzweinsäure.}}{C_5H_8O_4} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{3CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Fünfte Methode: Man erhält eine grosse Anzahl dieser Säuren, wenn man ein starkes Oxydationsmittel zu einer grossen Anzahl verschiedener Substanzen setzt. Die hier eintretenden Reaktionen sind bald sehr verwickelt, bald gehen sie glatt vor sich.

Oxydirt man beispielsweise Cuminsäure, so erhält man, durch Substitution und gleichzeitige Addition Insolinsäure.

$$\underset{\text{Cuminsäure.}}{C_{10}H_{12}O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + C_9H_8O_4$$

Lässt man dagegen Salpetersäure auf Fettkörper einwirken, so erhält man Bernsteinsäure und mehrere ihrer Homologen. Das Molekül des Fettkörpers wird ganz zerstört und es lässt sich zwischen

der ursprünglichen Substanz und ihren Derivaten durchaus keine Beziehung erkennen.

Sechste Methode: Kolbe und Hugo Müller haben, jeder für sich, die Malonsäure durch Erhitzen der Cyanessigsäure mit kaustischem Kaliumhydrat erhalten.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2(CN)O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_2(COOK)O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Cyanessigsäure. Kaliumhydrat. Ammoniak. Kaliummalonat.

Die zu diesem Zweck dienende Cyanessigsäure wurde dargestellt, indem man Cyansilber in zugeschmolzenen Röhren mit Chloressigsäure digerirte.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CN\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_2(CN)O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chloressigsäure. Cyansilber. Cyanessigsäure. Silberchlorid.

Eigenschaften: Es ist begreiflich, dass man in dieser Gruppe, ähnlich wie in den Anderen, gesättigten und nicht gesättigten Verbindungen begegnet.

Die ungesättigten Verbindungen dieser Gruppe haben Kennzeichen, die man bei den anderen nicht wieder trifft. Wir werden die Betrachtung der hierher gehörigen Verbindungen mit den gesättigten Säuren beginnen, um dann zu den ungesättigten überzugehen.

Gesättigte Säuren. — 1) Diese Säuren sind zweibasisch, d. h. sie enthalten zwei Atome typischen Wasserstoffs, die beide durch positive Metalle ersetzt werden können. Sie können zwei Reihen von Salzen bilden, saure Salze, in denen nur ein typischer Wasserstoff durch ein positives Metall ersetzt ist, und neutrale Salze, die durch Substitution von zwei Metallatomen für zwei Wasserstoffatome entstanden sind.

2) Nach dem an anderer Stelle beschriebenen Verfahren zur Darstellung zusammengesetzter Aether erhält man Aether mit zwei Alkoholradikalen, letztere werden durch Alkalihydrate vollständig verseift. Es entstehen zwei Moleküle Alkohol und ein neutrales Salz der Säure, deren Elemente der Aether enthielt.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Neutrales Aethylsuccinat. Kaliumhydrat. Neutrales Kaliumsuccinat. Alkohol.

Verseift man die Aether nur mit der Hälfte der zur vollständigen Verseifung nöthigen Alkalimenge, so geht nur ein Aethylmolekül als Alkohol heraus. Es entsteht das Kaliumsalz eines sauren Aethers, mit dessen Hülfe man den sauren Aether selbst darstellen kann.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2{}''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2{}''\\C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Neutrales Aethylsuccinat. — Kaliumhydrat. — Kalium-Aethylsuccinat. — Alkohol.

Diese Säuren bilden also zwei Aether, einen mit einem, einen mit zwei Alkoholradikalen. Es ist aber zu bemerken, dass, im Gegensatz zu den Erscheinungen, die bei den einbasischen zweiatomigen Säuren Statt haben, hier nur ein einziger einalkoholischer Aether existirt, der stets sauer ist. Dieses kommt daher, dass die beiden typischen Wasserstoffatome dieselben Eigenschaften haben, während sie sich bei den einbasischen und zweiatomigen Säuren in ihren Eigenschaften unterscheiden.

3) Sie können, dem Einfluss der Hitze ausgesetzt, die Elemente des Wassers verlieren und gehen in die Anhydride über.

$$C_4H_6O_4 = C_4H_4O_3 + H_2O$$

Bernsteinsäure. — Bernsteinsäureanhydrid. — Wasser.

Diese Anhydride können sich wiederum mit Wasser vereinigen und die Säure, von der sie abstammen, zurückbilden.

4) Durch einmaligen oder zweimaligen Verlust der Gruppe HO entstehen einatomige bezüglich zweiatomige Reste:

$$\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 - HO = \left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$$

$$\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 - 2HO = R''$$

Das erste dieser Radikale kann im Ammoniak an die Stelle des Wasserstoffs treten. Die aus dieser Substitution hervorgegangene Verbindung $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$ ist sauer. Ein neutrales Isomer dieses Körpers ist nicht denkbar. Da die zwei Wasserstoffatome bei dieser Säuregruppe positiv sind, so ist, wenn man irgend eines entfernt, das andere auch positiv.

Das zweiatomige Radikal R″ kann im einfachen Typus Ammoniak an die Stelle von H_2 eintreten; es entstehen Körper, die man Imide

$\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} N$ nennt; es kann aber auch im Typus N_2H_6 an die Stelle von H_2 treten; es entsteht dann ein neutrales Diamid $\left.\begin{matrix} R'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Bernsteinsäure.

$$\left(\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)'$$

Einatomiger Rest der Bernsteinsäure.

$$C_4H_4O_2''$$

Zweiatomiger Rest der Bernsteinsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Succinimid.

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Succinaminsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Succinyldiamid.

5) Phosphorperchlorid wandelt die Säuren dieser Gruppe in die Chloride ihrer Radikale um.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2PCl_5 = 2PCl_3O + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

Bernsteinsäure. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff. Succinylchlorid.

Diese Chloride werden, unter Rückbildung der ursprünglichen Säure, durch Wasser vollständig zersetzt.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)$$

Succinylchlorid. Wasser. Bernsteinsäure. Chlorwasserstoff.

6) Bei der Destillation mit einem Ueberschuss an Base verlieren diese Säuren zwei Moleküle Kohlensäureanhydrid in dem zugleich ein Kohlenwasserstoff entsteht. Dieser ist der fundamentale Kohlenwasserstoff einer Reihe, die um zwei Glieder niedriger steht als die, von der die Säure kommt. So liefert die Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ die zur Hexylreihe gehört, Butylwasserstoff C_4H_{10} den fundamentalen Kohlenwasserstoff der Butylreihe. Diese Reihe steht nun zwei Glieder niedriger als die Hexylreihe, deren, dem Butylwasserstoff entsprechendes Glied, der Hexylwasserstoff C_6H_{14} zweimal CH_2 mehr enthält.

$$C_6H_{10}O_4 = 2CO_2 + C_4H_{10}$$

Adipinsäure.	Kohlensäureanhydrid.	Butylwasserstoff.

Wie man sieht, steigt man, durch Destillation der Säuren dieser Gruppe mit einem Ueberschuss an Base zwei Glieder in der homologen Reihe herunter, während man, bei ähnlicher Behandlung der einatomigen Säuren, nur ein Glied herabsteigt.

7) Brom wirkt in der Hitze auf diese Säuren. Die ein- und zweimal gebromten Derivate lassen sich ohne Schwierigkeit darstellen, wenn man den Versuch in zugeschmolzenen Röhren anstellt. Die gebromten Produkte verlieren, wenn man sie in der Siedehitze mit Silberoxyd und Wasser behandelt, ihr ganzes Brom als Silberbromid; an die Stelle jedes Moleküls Brom tritt die Gruppe HO; es bilden sich auf diese Weise neue Säuren, die von denjenigen, aus welchen sie entstanden sind, durch ein Mehr von ein oder zwei Sauerstoffatomen unterschieden sind, deren Atomigkeit folglich die der letzten übertrifft.

$$2C_4H_5BrO_4 + Ag_2O + H_2O = 2AgBr + 2C_4H_6O_5$$

Monobrombernsteinsäure.	Silberoxyd.	Wasser.	Silberbromid.	Apfelsäure.

$$C_4H_4Br_2O_4 + Ag_2O + H_2O = 2AgBr + C_4H_6O_6$$

Bibrombernsteinsäure.	Silberoxyd.	Wasser.	Silberbromid.	Weinsäure.

Die Apfel- und die Weinsäure sind von der Bernsteinsäure, erstere durch ein Mehr von einem, letztere durch ein Mehr von zwei Sauerstoffatomen unterschieden. Ihre Atomigkeit übertrifft die der Bernsteinsäure.

8) Bei der Behandlung mit Baryt verlieren die zweimal gebromten Säuren ein Molekül Bromwasserstoffsäure und gehen in ungesättigte, einmal gebromte Säuren über.

$$2C_4H_4Br_2O_4 + Ba''O = Ba''Br_2 + H_2O + 2C_4H_3BrO_4$$

Bibrombernsteinsäure.	Baryt.	Bariumbromid.	Wasser.	Brommoleïnsäure.

Ist das Alkali im Ueberschuss vorhanden, so können sich selbst zwei Moleküle Bromwasserstoff bilden:

$$C_5H_6Br_2O_4 + 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Dibrombrenzweinsäure.	Natriumhydrat.	Natriumbromid.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C_5H_4O_8$$

Wasser.	Aconsäure.

Ungesättigte Säuren. — 1) Während die Formeln der gesättigten Säuren sich nur, jede auf eine einzige, Säure beziehen lassen, werden durch die der ungesättigten mehrere Isomere zugleich ausgedrückt. So gehört die Formel $C_4H_6O_4$ nur der Bernsteinsäure an, die Formel $C_4H_4O_4$ dagegen gehört zwei verschiedenen Säuren an, der Maleïnsäure und der Fumarsäure. Gerade so entsprechen der Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, von der man kein Isomer kennt, drei ungesättigte Säuren, die alle die Formel $C_5H_6O_4$ haben, die Itaconsäure, die Citraconsäure und die Mesaconsäure.

2) Wie bei den gesättigten, so bildet sich auch bei den ungesättigten Säuren durch die Einwirkung der Hitze ein Anhydrid und mit Phosphorperchlorid ein Chlorid.

3) Bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff absorbiren sie von demselben so viel als zu ihrer Ueberführung in gesättigte Säuren nöthig ist.

$$\underset{\text{Itaconsäure.}}{C_5H_6O_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Brenzweinsäure.}}{C_5H_8O_4}$$

In diesem Falle geben die verschiedenen ungesättigten Isomere ein einziges gesättigtes Produkt. Die Brenzweinsäure hat dieselben Eigenschaften, gleichgültig, ob sie durch Wasserstoffaufnahme aus der Itaconsäure, der Citraconsäure oder der Mesaconsäure stammt.

4) Das Brom verbindet sich direkt mit den ungesättigten Säuren, indem die Bibromderivate der gesättigten Säuren entstehn. So verwandelt sich die Fumarsäure unter diesen Verhältnissen in Dibrombernsteinsäure.

$$\underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Brom.}}{Br_2} = \underset{\text{Bibrombernsteinsäure.}}{C_4H_4Br_2O_4}$$

Es ist übrigens an dieser Stelle zu erwähnen, dass, während die verschiedenen nicht gesättigten Isomeren ein und dasselbe Produkt liefern, sich bei der Fixirung des Broms nur unter sich isomere Bromprodukte bilden, isomer, wie die Säuren, denen sie sich anschliessen. Lässt man aber in die verschiedenen Bromverbindungen Wasserstoff an die Stelle des Broms treten, kommt man zu der ursprünglichen gesättigten Säure zurück.

5) Die Säuren dieser Gruppe vereinigen sich auch mit Bromwasserstoffsäure; es bilden sich die einfach gebromten Verbindungen des entsprechenden gesättigten Körpers. Vielleicht kommen auch hier Fälle von Isomerie vor.

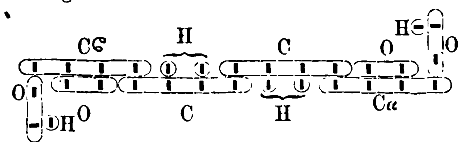
$$C_4H_4O_4 + HBr = C_4H_5BrO_4$$

Fumarsäure. Bromwasserstoff. Monobrombernsteinsäure.

Kekulé, der diese Beobachtung gemacht hat, giebt hierbei folgende Erklärung:

Die Bernsteinsäure, die wir als Beispiel nehmen, enthält zwei Atome typischen und basischen Wasserstoff. Man kann annehmen, dass sie vier Atome nebeneinander gelagerten Kohlenstoff enthält, von denen die beiden äussersten drei Viertel, die beiden mittleren nur die Hälfte ihrer Sättigungscapacität beibehalten.

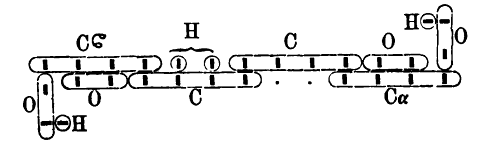
Folgende Figur deutet ihre Constitution an:

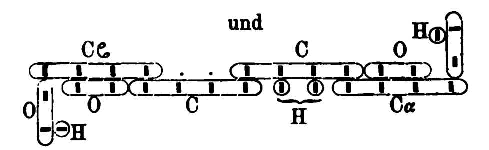


Nach Kekulé ist in den beiden äussersten Kohlenstoffatomen Cα und Cβ eine Affinität durch Sauerstoff O gesättigt, dessen zweites Attractionscentrum mit dem Wasserstoff H vereinigt ist. Dieser nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff zusammenhängende Wasserstoff ist typisch; ausserdem nimmt Kekulé an, dass die beiden, an den äussersten Kohlenstoffatomen übrig bleibenden Affinitäten durch Sauerstoff gesättigt sind, dessen Nähe dem Wasserstoff basische Eigenschaften giebt. Es bleiben jetzt noch die beiden in der Mitte liegenden Kohlenstoffatome übrig, von denen jedes zwei Affinitäten durch Wasserstoff gesättigt enthält.

Verliert nun eines dieser beiden Kohlenstoffatome die beiden Wasserstoffatome, mit denen es vereinigt ist, so hat man eine ungesättigte Säure, die sich direkt mit Wasserstoff oder irgend einem anderen einatomigen Körper verbinden kann.

Die Form des Moleküls wird verschieden sein, je nachdem es das eine oder das andere Kohlenstoffatom ist, welches seinen Wasserstoff verloren hat; man erhält dann also, wie das auch in den beiden folgenden Figuren ersichtlich wird, zwei isomere Säuren.

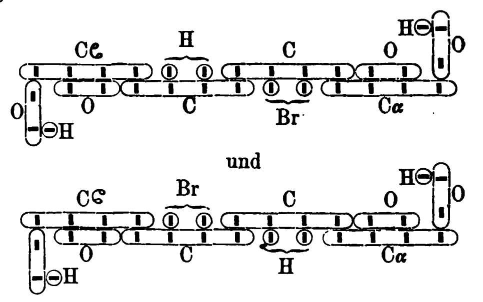




Man sieht aus diesen Figuren, dass die Elimination des Wasserstoffs bald auf Kosten des einen, bald auf Kosten des anderen der mittleren Kohlenstoffatome vor sich geht.

Bringt man in den ungesättigten Körper Wasserstoff, so nimmt das Molekül in beiden Fällen die einzige, von uns der gesättigten Säure zugetheilte, Form an.

Setzt man dagegen Brom zu, so tritt dieses an die Stelle des fehlenden Wasserstoffs und kann verschiedene Plätze einnehmen, je nach dem die Lücke, die durch das Verschwinden des Wasserstoffs entstanden ist, sich an dieser oder jener Stelle befindet. Es giebt also, wie es die beiden folgenden Figuren deutlich machen, zwei isomere, gebromte Säuren.

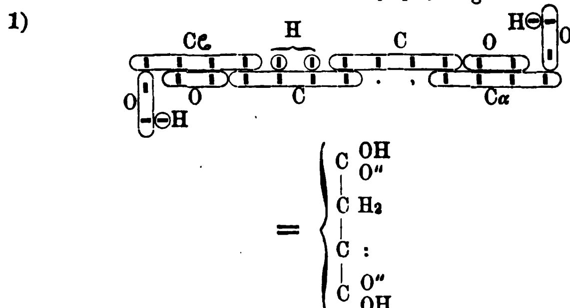


Bei der Kekulé'schen Hypothese hängt die Zahl der möglichen Isomere von der Zahl der Kohlenstoffatome ab, die zwischen den beiden äussersten Atomen liegen. Die Bernsteinsäure, die deren zwei enthält, müssen also zwei Bibromderivate und zwei ungesättigte Verbindungen entsprechen; die Brenzweinsäure, die deren drei enthält, muss drei haben; im Allgemeinen müssen irgend einer Säure $n-2$ Verbindungen entsprechen, wenn n die Zahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffatome ausdrückt.

Nach Naquet lässt sich dieser Fall der Isomerie auch dem bei dem Aethylenoxyd und Aldehyd beobachteten analog erklären. Der Wasserstoff kann auf Kosten eines einzigen Kohlenstoffatoms oder auf Kosten von zwei Kohlenstoffatomen eliminirt werden.

Es sind demnach zwei Säuren $C_4H_4O_4$ möglich:

1)



2)

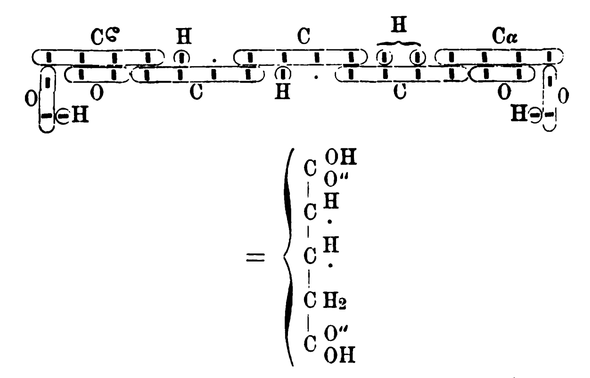
$$= \left\{ \begin{array}{l} C \begin{array}{l} OH \\ O'' \end{array} \\ | \\ C\,H \\ \quad\cdot \\ | \\ C\,H \\ \quad\cdot \\ | \\ C \begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array} \end{array} \right.$$

und vier Säuren von der Formel $C_5H_6O_4$:

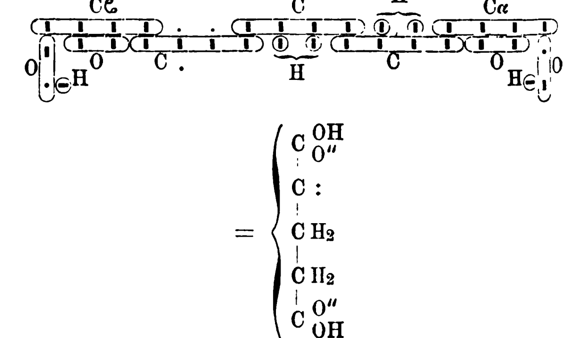
1)

$$= \left\{ \begin{array}{l} C \begin{array}{l} OH \\ O'' \end{array} \\ | \\ C\,H \\ \quad\cdot \\ | \\ C\,H_2 \\ \quad\cdot \\ | \\ C\,H \\ | \\ C \begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array} \end{array} \right.$$

2)



3)



4)

Cꞔ H C H Cα

O O C C O H O

O H

$$= \left\{ \begin{array}{l} C\,{}^{OH}_{O''} \\ | \\ C\,H_2 \\ | \\ C\,: \\ | \\ C\,H_2 \\ | \\ C\,{}^{O''}_{OH} \end{array} \right.$$

Die hier vorgeschlagene Modification der Kekulé'schen Ansicht lässt noch ein viertes Isomer der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure vorhersehen.

Condensirte Säuren. Die zweiatomigen Radikale dieser Gruppe müssen sich, ebenso wie alle anderen in den Molekülen unter Bildung von Condensationsprodukten anhäufen können. Die Produkte sind indessen noch wenig untersucht.

Bis jetzt ist, als zu dieser Gruppe gehörig, nur die von Schiff beschriebene Dibernsteinsäure bekannt. Sie bildet sich aus der Bernsteinsäure, wenn man diese so vorsichtig erhitzt, dass sie ihr Wasser nicht vollständig verliert.

$$2\left(C_4H_4O_2''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2''\\ \\C_4H_4O_2''\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right\}$$

Bernsteinsäure. Wasser. Dibernsteinsäure.

Säuren dieser Gruppe, die bekannt sind. — Gesättigte Säuren:

1) In der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$:

Die Oxalsäure $C_2H_2O_4$, dem Glycol $C_2H_6O_2$ entsprechend.

Die Malonsäure $C_3H_4O_4$, dem Propylglycol $C_3H_8O_2$ entsprechend.

Die Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$, dem Butylglycol $C_4H_{10}O_2$ entsprechend.

Die Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, dem Amylglycol $C_5H_{12}O_2$ entsprechend.

Die Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$, dem Hexylglycol $C_6H_{14}O_2$ entsprechend.

Die Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$, dem Heptylglycol $C_7H_{16}O_2$* entsprechend.

Die Korksäure $C_8H_{14}O_4$, dem Octylglycol $C_8H_{18}O_2$ entsprechend.

Die Sebacylsäure $C_{10}H_{18}O_4$, dem Decylglycol $C_{10}H_{22}O_2$* entsprechend.

2) In der Reihe $C_nH_{2n-8}O_4$:

Die Chinonsäure $C_6H_4O_4$, dem unbekannten Glycol $C_6H_8O_2$* entsprechend.

3) In der Reihe $C_nH_{2n-8}O_4$:

Die Phtalsäure $C_8H_6O_4$ und ihr Isomer, die Terephtalsäure, die dem Tolylglycol $C_8H_{10}O_2$* entsprechen.

Die Säure $C_9H_8O_4$, die durch Oxydation des Cumols des Steinkohlentheers und des Cumols des Kamphers erhalten wird und dem unbekannten Glycol $C_9H_{12}O_2$* entspricht.

Die Insolinsäure $C_9H_8O_4$, dem Cumylglycol $C_9H_{12}O_2$* entsprechend.

Wahrscheinlich sind die letztgenannten vier Säuren gesättigt, doch ist es unbekannt, ob sie sich nicht direkt mit Chlor oder Brom durch Addition vereinigen können.

Ungesättigte Säuren:

Die Maleïnsäure und Fumarsäure $C_4H_4O_4$, dem Glycol $C_4H_8O_2$* entsprechend.

Die Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure $C_5H_6O_4$, einem Glycol $C_5H_{10}O_2$* entsprechend.

Auch die Kamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ scheint ihrer Formel nach zu dieser Reihe zu gehören; wahrscheinlicher reiht sie sich aber einer parallelen Reihe an, deren Glieder gesättigt sind, denn das Aethylcamphorat liefert bei der Behandlung mit Chlor kein Additionsprodukt, und Reboul hat gezeigt, dass die ungesättigten Körper auch in den Aethern die Eigenthümlichkeit bewahren, sich direkt mit Chlor und Brom zu vereinigen.

Es giebt noch andere Säuren, die vier Atome Sauerstoff enthalten, wie die Orsellsäure $C_8H_8O_4$, die Evernsäure $C_9H_{10}O_4$ etc., diese sind aber zu wenig untersucht, um eine Einreihung in diese oder eine andere Gruppe zu gestatten.

Betrachtung der wichtigsten Säuren dieser Gruppe.

Oxalsäure $C_2H_2O_4$. — Diese Säure, das erste Glied der Säurereihe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_4$, hat ein weniger stabiles Molekül als ihre Homologen und in Folge dessen besondere Eigenschaften.

Darstellung: Die Oxalsäure entsteht immer bei der heftigen Oxydation organischer Substanzen. Am einfachsten stellt man sie durch Kochen von Zucker mit sehr verdünnter Salpetersäure dar; nachher lässt man sie krystallisiren. Sie lässt sich auch aus vielen Rumex- oder Oxalisarten ausziehen, in welchen sie als saures Salz vorkommt. Auch dient das Kaliumoxalat zu ihrer Darstellung, welches man bei der Behandlung von unreiner Cellulose (Sägemehl) mit schmelzendem Kaliumhydrat erhält.

Eigenschaften: — 1) Die Oxalsäure ist zweibasisch und bildet daher, wie ihre Homologen, saure und neutrale Salze, saure und

neutrale Aether und zwei Amide; sie bildet ausserdem viersäurige Salze, die durch Anlagerung eines Moleküls Oxalsäure an ein Molekül Bioxalat entstehen; hierher gehört z. B. das Kaliumquadroxalat $\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\KH\end{matrix}\right\}O_2$, $\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; derartige Verbindungen sind indessen nicht als atomistische Verbindungen anzusehen, sondern vielmehr als molekulare, die den krystallwasserhaltigen Verbindungen entsprechen.

2) Ein Oxalsäureanhydrid kann nicht bestehen. In allen Fällen, wo es entstehen sollte, zerfällt die Säure in Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid. Auch alle wasserentziehenden Mittel verwandeln sie in diese beiden Gase.

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underbrace{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + aq}_{\text{Schwefelsäurehydrat.}} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

3) Manche Körper, vor allen das Glycerin, zersetzen, durch katalytische Wirkung, die Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid.

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

4) Chlor und Brom bemächtigen sich des Wasserstoffs der Oxalsäure, indem Kohlensäureanhydrid frei wird.

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{2CO_2}$$

In gleicher Weise wirken Oxydationsmittel; in diesem Falle entsteht Wasser und Kohlensäureanhydrid.

5) Beim Erhitzen mit Kalk liefert die Oxalsäure unter Wasserstoffentwickelung Calciumcarbonat.

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kalk.}}{2CaO} = \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2\right)} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

6) Beim Glühen der Oxalate entwickelt sich Kohlenoxyd, indem Carbonat zurückbleibt.

$$\underset{\text{Calciumoxalat.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO} + \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2}$$

7) Die Neigung der Oxalsäure, Wasserstoff abzugeben, sei es als Wasser oder als Chlorwasserstoff, charakterisirt sie als ein Reduktionsmittel. Sie fällt Gold aus seinem Chlorid. Immerhin ist ihre reducirende Wirkung geringer als die der Ameisensäure, denn letztere reducirt Platinchlorid, was durch die Oxalsäure nicht geschieht.

Diese Eigenschaft der Oxalsäure kann man zur Trennung des Goldes von Platin nutzbar machen.

Dreiatomige Säuren.

Die dreiatomigen Alkohole können H_2 gegen O, oder H_4 gegen O_2, oder H_6 gegen O_3 austauschen. Daher drei Gruppen von Säuren, die alle, wie die Alkohole, dreiatomig sind.

Von diesen Säuren sind diejenigen, welche von der Substitution von O für H_2 herrühren, dreiatomig und nur einbasisch; die zweite, aus der Substitution von H_4 für O_2 herrührend, dreiatomig und zweibasisch. Die letzten, aus der Substitution von O_3 für H_6 entstanden, sind dreiatomig und dreibasisch.

Dreiatomige einbasische Säuren.

Diese Säuren insgesammt enthalten stets vier Atome Sauerstoff. Vielleicht gehören einige natürlich vorkommende Säuren mit vier Atomen Sauerstoff in diese Gruppe, es ist das aber nicht gewiss. Bis jetzt sind nur vier hierher gehörige Säuren mit Sicherheit bekannt. Es sind:

Die Glycerinsäure $C_3H_6O_4$, dem Propylglycerin $C_3H_8O_3$ entsprechend.

Die Dioxybuttersäure $C_4H_8O_4$, dem Butylglycerin $C_4H_{10}O_3$* entsprechend.

Die Oxysalicylsäure $C_7H_6O_4$, dem Oxysaligenin $C_4H_8O_3$* entsprechend.

Die Eugensäure (Nelkensäure) $C_{11}H_{12}O_4$, die man durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid auf Nelkenöl $C_{10}H_{12}O_2$ erhält, die einem unbekannten Glycerin $C_{11}H_{14}O_3$ entspricht. Diese Säuren sind noch wenig untersucht, man weis nur, dass sie bei doppelter

Zersetzung nur ein Atom Wasserstoff gegen positive Metalle umtauschen.

Wahrscheinlich würden aus diesen Säuren bei der Behandlung mit Phosphorperchlorid, wenn sie nicht zu eingehend verändert werden, die Trichloride:

$$C_3H_3OCl_3,\ C_4H_5OCl_3,\ C_7H_3OCl_3 \text{ und } C_{11}H_9OCl_3$$

liefern, welche dann wahrscheinlich bei der Behandlung mit Wasser:

Das erste die Bichlorpropionsäure . . . . $C_3H_4Cl_2O_2$.
Das zweite die Bichlorbuttersäure . . . . $C_4H_6Cl_2O_2$.
Die dritte die Bichlorbenzoësäure. . . . . $C_7H_4Cl_2O_2$.
Die vierte eine Säure . . . . $C_{11}H_{10}Cl_2O_2$.

geben würden.

$$C_3H_3OCl_3 + H_2O = HCl + C_3H_4Cl_2O_2$$

Glycerylchlorid (unbekannt.) — Wasser. — Chlorwasserstoff. — Bichlorpropionsäure.

Denn von den drei typischen Wasserstoffatomen, welche die drei Gruppen OH bilden, an deren Stelle das Chlor treten könnte, ist nur ein einziges basisch, die beiden andern alkoholisch. Es sind folglich die organischen Chloride, in denen Chlor an die Stelle des Salzrestes OH getreten ist und welche alkoholischen Wasserstoff enthalten, durch Wasser nicht zersetzbar, während diejenigen, in welchen das Chlor an die Stelle von OH-Resten getreten ist, die basischen Wasserstoff enthalten, in Berührung mit Wasser den Rest OH für Chlor wieder aufnehmen können.

Wahrscheinlich würde man, wenn man die Trichloride derselben Behandlungsweise unterwirft, wie das Lactylchlorid, ein-, zwei-, dreiälkoholische Aether erhalten, noch mehr, man könnte zwei isomere zweialkoholische Aether und zwei einalkoholische Aether darstellen, von denen die einen neutral, die anderen sauer sein würden.

In einem Wort, die Glycerylsäure muss Derivate liefern, die denjenigen der Milchsäure analog sind; nur müssen erstere zahlreicher sein, da die Glycerylsäure drei Atome typischen Wasserstoffs besitzt, während die Milchsäure deren nur zwei hat.

Dreiatomige zweibasische Säuren.

Durch direkte Oxydation hat man bis jetzt noch keine dieser Säuren aus dem ihr entsprechenden Alkohol dargestellt. Man kennt

deren zwei, die auf andere Weise erhalten werden, von diesen gehört die erste sicher, die zweite wahrscheinlich dieser Gruppe an.

Es sind:

Die Tartronsäure $C_5H_4O_5$, die durch freiwillige Zersetzung der Nitroweinsäure entsteht, und die Apfelsäure $C_4H_6O_5$, die durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure erhalten wird, sich ausserdem aber in einer grossen Menge von, dem Pflanzenreich entstammenden, Produkten vorfindet.

An diesem Orte beschäftigen wir uns nur mit der Apfelsäure, welche die bestuntersuchteste von den Säuren dieser Gruppe ist.

Apfelsäure $C_4H_3O_2''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$. — Darstellung. — 1) Die Apfelsäure entsteht auf synthetischem Wege aus Monobrombernsteinsäure und feuchtem Silberoxyd.

$$2\left(C_4H_3O_2''' \left\{ \begin{matrix} Br \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. \right) + \left. \begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix} \right\} O + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O = 2\left(C_4H_3O_2''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. \right)$$

Monobrombernsteinsäure. Silberoxyd. Wasser. Apfelsäure.

$$+ \; 2\left(\left. \begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix} \right\} \right)$$

Silberbromid.

Diese theoretisch höchst interessante Weise ihrer Darstellung entbehrt eines praktischen Werthes.

2) Man kann die Apfelsäure auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparagin (Malodiamid), oder auf Asparaginsäure (Malomonamid) darstellen:

$$\left. \begin{matrix} \left(C_4H_3O_2''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ : \end{matrix} \right. \right)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N_2 + 2\left(\left. \begin{matrix} NO \\ H \end{matrix} \right\} O \right) = 2\left(\left. \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right\} \right) + 2\left(\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O \right)$$

Asparagin. Salpetrige Säure. Stickstoff. Wasser.

$$+ \; C_4H_3O_2''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Apfelsäure.

3) Die Apfelsäure findet sich in einer Menge von Pflanzen fertig gebildet vor, aus denen man sie darstellen kann. Von diesen liefern die Vogelbeeren die ergiebigste Ausbeute.

Man zerquetscht die reifen oder unreifen Vogelbeeren und zieht den Saft aus. Letzterer wird durch Kochen mit Eiweiss geklärt und

mit einem geringen Ueberschuss von Bleicarbonat digerirt, das man in kleinen Portionen zersetzt, so lange noch Aufschäumen erfolgt; es bilden sich auf diese Weise verschiedene, unlösliche Bleisalze und unter diesen das Bleimalat, das in der Kälte wenig, in der Hitze leichter löslich ist. Nach dem Erkalten setzen sich glänzende Nadeln vom Bleimalat ab, die man durch das Filter trennt.

Das erhaltene Bleimalat wird weiter pulverisirt, in Wasser suspendirt und durch einen Schwefelwasserstoffstrom zersetzt; nach Beendigung der Reaktion filtrirt man das Schwefelblei ab, kocht zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, verdampft zur Syrupdicke und aus diesem Syrup setzt sich die Apfelsäure in Krystallen ab.

Diese Apfelsäure enthält noch Weinsäure, Citronensäure und selbst Calciumtartrat. Zu ihrer Reinigung verdampft man ihre Lösung nicht im Ganzen zur Syrupconsistenz, sondern theilt sie in zwei gleiche Theile, wovon man den einen, nachdem man ihn ganz genau mit Ammoniak gesättigt hat, dem anderen zusetzt. Es bildet sich auf diese Weise Ammoniumbimalat; dieses Salz, welches sehr gut krystallisirt, lässt sich durch zwei oder drei Krystallisationen aus Wasser von den andern beigemengten Körpern trennen.

Ist das Ammoniumbimalat rein, so löst man es in Wasser und fällt die Lösung mit Bleiacetat; der wohl gewaschene Niederschlag wird in Wasser suspendirt, worauf man einen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Zersetzung hindurch leitet, dann filtrirt man, dampft zur Syrupconsistenz ein und lässt krystallisiren.

Die aus den Vogelbeeren dargestellte Apfelsäure, ebenso wie die aus dem Asparagin oder der Asparaginsäure erhaltene, lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab. Diejenige dagegen, welche durch die Einwirkung des Silberoxyds auf Brombernsteinsäure entsteht, ist vollständig inaktiv. Auch durch Behandlung der inaktiven Asparaginsäure mit salpetriger Säure erhält man eine inaktive Apfelsäure.

$$\left.\begin{matrix}\left(C_4H_3O_2''' \left\{\begin{matrix}OH\\OH\\ .\end{matrix}\right.\right)\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$$

Inaktive Asparaginsäure. Salpetrige Säure. Stickstoff. Wasser.

$$+ \; C_4H_3O_2''' \left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Inaktive Apfelsäure.

Man stellt diese inaktive Asparaginsäure dar, indem man das Fumarimid, welches entsteht, wenn man Ammoniumbimalat mehrere Stunden der Temperatur von 160 bis 200⁰ aussetzt, mit Chlorwasserstoffsäure kocht.

$$C_4H_3O_2''' \begin{cases} OH \\ OH \\ ONH_4 \end{cases} = 3\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O\right) + C_4H_3O_2N$$

Ammonium-bimalat. Wasser. Fumarimid.

$$C_4H_3O_2N + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O\right) = \left.\begin{matrix} \left(C_4H_3O_2''' \begin{cases} OH \\ OH \\ . \end{cases}\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Fumarimid. Wasser. Asparagin- (Malamin-) säure.

Die wässrige Lösung der aktiven Apfelsäure setzt, wenn man sie in Syrupconsistenz an einem warmen Orte sich selbst überlässt, Häufchen von Krystallen (4- oder 6seitige Prismen) ab. Sie schmilzt bei 100^0 (Pasteur) und verliert bei 120^0 noch nichts von ihrem Gewicht. Ihr Geschmack ist stark sauer, sie ist in Wasser sehr löslich, zerfliesst selbst in feuchter Luft.

Ihre wässrige Lösung ist linksdrehend; mit Basen gesättigt ist sie bald links-, bald rechtsdrehend; organische oder mineralische Säuren veranlassen eine noch stärkere Drehung nach links.

Die inaktive Apfelsäure krystallisirt mit grösserer Leichtigkeit als die aktive, ist in Wasser weniger löslich, nicht zerfliesslich und schmilzt erst bei 133^0.

Erhitzt man die Apfelsäure auf 176^0, so verliert sie ein Molekül Wasser und geht in zwei neue Säuren über; in die Maleïnsäure und die Fumarsäure $C_4H_4O_4$ (siehe: ungesättigte, zweiatomige und zweibasische Säuren). Diese Körper sind nicht etwa Anhydride, denn sie sind zweiatomig, während das erste Anhydrid der Apfelsäure nur einatomig sein kann. Sie entstehen daher durch eine tiefer eingehende Zersetzung und man muss annehmen, dass eines der Wasserstoffatome, welches zur Bildung des ausgetretenen Wassers gedient hat, von dem Radikal der Apfelsäure geliefert worden ist.

Die Apfelsäure verliert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein Atom Sauerstoff und geht unter Abscheidung von Jod in Bernsteinsäure über. Die Ursache dieser Erscheinung ist dieselbe wie diejenige, welche die Reduktion der Milchsäure in Propionsäure ver-

anlasst; wahrscheinlich entsteht zunächst eine Apfelsäurejodhydrin, welches in Berührung mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure, Jod und Bernsteinsäure liefert.

Die Lösung der Apfelsäure ist sehr sauer; von den Carbonaten der alkalischen Erden lässt sie sich nur durch Magnesiumcarbonat vollständig sättigen. Eine Apfelsäurelösung fällt weder Kalk- noch Barytwasser, ebensowenig Lösungen von Silbernitrat oder Bleinitrat, dagegen fällt sie das Mercuronitrat; mit Bleiacetat giebt sie einen Niederschlag, der nach einiger Zeit in die Mutterlauge krystallinisch wird; sie reducirt Goldsalze.

Erhitzt man die Apfelsäure mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat auf 150°, so geht sie unter Wasserstoffentwickelung in Acetat und Oxalat über.

$$\underset{\text{Apfelsäure.}}{C_4H_6O_5} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{3\left(\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{Kaliumoxalat.}}{C_2K_2O_4} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Fermente wandeln sie in Bernsteinsäure und selbst in Buttersäure um.

Die Apfelsäure enthält zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome und bildet eine Reihe von sauren Salzen, deren allgemeine Formel $C_4H_3O_2{}''' \left\{\begin{matrix}OM'\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ ist; die neutralen Salze haben die allgemeine Formel $C_4H_3O_2{}''' \left\{\begin{matrix}OM'\\OM'\\OH\end{matrix}\right.$. Die Apfelsäure ist demnach eine zweibasische Säure; ausser diesen beiden Atomen basischen Wasserstoffs enthält die Apfelsäure ein drittes Wasserstoffatom, welches mit dem Kohlenstoff durch den Sauerstoff verbunden ist, sie ist demnach dreiatomig. Die Beweise für die Dreiatomigkeit der Apfelsäure sind zahlreich; wir gehen auf dieselben hier nicht näher ein.

Dreiatomige und dreibasische Säuren.

Von derartigen Säuren ist nur eine sehr geringe Zahl mit Sicherheit bekannt, die wichtigsten sind die Aconitsäure $C_6H_6O_6$ und die Carballylsäure $C_6H_8O_6$. Letztere wurde durch Einwirkung von nasci-

rendem Wasserstoff auf Aconitsäure erhalten. Maxwell Simpson hat sie auch durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydrat auf Glycerintricyanid $C_3H_5(CN)_3$ dargestellt.

$$C_3H_5''' \begin{cases} CN \\ CN \\ CN \end{cases} + 3\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\Big) + 3\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\Big) = 3NH_3 + C_3H_5''' \begin{cases} CO_2K \\ CO_2K \\ CO_2K \end{cases}$$

Glycerylcyanid. Kaliumhydrat. Wasser. Ammoniak. Kaliumcarballylat.

Diese Säure entspricht einem Hexylglycerin $C_6H_{14}O_3$*, von welchem sie durch die Substitution von O_3 für H_6 unterschieden ist. Wahrscheinlich bildet auch die letztere Säure zwei Reihen saure und eine Reihe neutrale Salze.

Möglicherweise erhält man die Citronensäure synthetisch, wenn man in der von Maxwell Simpson dargestellten Säure ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Brom ersetzt und auf diese Verbindung feuchtes Silberoxyd einwirken lässt.

$$2C_6H_7BrO_6 + Ag_2O + H_2O = 2C_6H_8O_7 + 2AgBr$$

Bromcarballylsäure. Silberoxyd. Wasser. Citronensäure. Silberbromid.

Die Aconitsäure kann man aus dem Aconitum napellus, in welcher Pflanze sie fertig gebildet vorkommt, darstellen; vortheilhafter erhält man sie bei der Zersetzung der Citronensäure durch die Hitze. Zu diesem Zwecke erhitzt man Citronensäure in einer Retorte, so lange bis im Recipienten ölige Streifen erscheinen, unterbricht die Operation, löst den in der Retorte gebliebenen Rückstand in seinem fünffachen Gewicht absoluten Alkohols und leitet durch die Flüssigkeit einen Strom trockner Chlorwasserstoffsäure. Wenn die Säure nicht weiter absorbirt wird, fällt man die Flüssigkeit mit Wasser, worauf sich eine ölige Schicht von Aconitäther bildet; dieser wird mit einem Alkali verseift. Die alkalische Lösung wird mit Bleiacetat gefällt, das in Wasser suspendirte Bleiaconitat mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und die abfiltrirte Lösung eingedampft.

Die Aconitsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich. Bei 130° bräunt sie sich, wird bei 140° flüssig und siedet bei 160°, wobei sie in Kohlensäureanhydrid und Itaconsäure zerfällt.

$$\underset{\text{Aconitsäure.}}{C_6H_6O_6} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Itaconsäure.}}{C_5H_6O_4}$$

Lässt man das Calciumsalz der Aconitsäure mit Käse gähren, so geht die Aconitsäure in Bernsteinsäure über. Als dreiatomige und dreibasische Säure liefert sie zwei Reihen saurer und eine Reihe neutraler Salze.

Vieratomige Säuren.

Derartige Säuren müsste man durch die direkte Oxydation der vieratomigen Alkohole erhalten. In der That liefert eine concentrirte Erythritlösung bei der Behandlung mit Platinschwarz eine Säure, dieselbe ist jedoch noch nicht eingehender untersucht.

Bei den gewöhnlichen vieratomigen Alkoholen die 2OH in der Gruppe CH_2OH und in der Gruppe CHOH enthalten, ist die Substitution von O für H_2 nur zweimal möglich. In den vieratomigen Alkoholen, welche die Gruppe CH_2OH drei- oder viermal enthalten würden, würde die Substitution drei- oder viermal möglich sein. Aus ersteren Alkoholen können demnach nur ein- und zweibasische, vieratomige Säuren entstehen, aus letzteren aber würden sich ein-, zwei-, drei- und vierbasische, vieratomige Säuren bilden können.

Man kennt fünf vieratomige Säuren, zwei von diesen sind einbasisch; die Gallussäure $C_7H_6O_5$ (Grimaux) und die Erythrinsäure $C_4H_8O_5$?, zwei sind zweibasisch: die Weinsäure $C_4H_6O_6$ und die Säure $C_5H_8O_6$, welche Kekulé bei Behandlung der Dibrombrenzweinsäure mit feuchtem Silberoxyd erhalten hat; die fünfte ist dreibasisch, es ist die Citronensäure $C_6H_8O_7$.

Die Erythrinsäure leitet sich von dem Erythrit $C_4H_{10}O_4$ durch Substitution von O_4H_2 ab. Die Weinsäure scheint sich ebenfalls mit diesem Alkohol durch Substitution von O_2 für H_4 in Beziehung bringen zu lassen; der der Citronensäure entsprechende Alkohol ist noch unbekannt, seine empirische Formel würde $C_6H_{14}O_4$ und seine rationelle Formel:

$$\begin{array}{l} C \\ | \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} CH_2OH \\ CH_2OH \\ CH_2OH \\ \hline H \\ H \\ CH_2OH \end{array} \right. \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C \\ \\ C \\ \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} CH_2OH \\ CH_2OH \\ H \\ \hline OH \\ H \\ \hline H_2 \\ CH_2OH \end{array} \right.$$

sein. Er würde demnach zur Hexylreihe gehören.

Gallussäure $\left.\begin{matrix}C_7H_2O^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + aq.$ — Diese Säure kommt fertig gebildet in vielen Pflanzen vor, z. B. in den Mangokörnern, in den Früchten von Caesalpinia coriaria, im Summach etc. Besser ist es, sie durch Umwandlung einer in den Galläpfeln enthaltenen Substanz, dem Tannin oder der Gallusgerbsäure darzustellen. Zu diesem Zweck lässt man gepulverte und angefeuchtete Galläpfel mehrere Monate an einen 20 bis 25⁰ warmen Orte stehen, entfernt die braune Flüssigkeit durch Abpressen und kocht den Rückstand mit Wasser aus Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von Gallussäure ab, die durch Umkrystallisation in der sechs- bis siebenfachen Menge Wasser, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden.

Auch durch Erhitzen von Tannin mit Lösungen von Alkalien oder verdünnten Säuren kann man dasselbe in Gallussäure umwandeln. Alkalien sind jedoch zu diesem Zwecke nicht zu empfehlen, da sie die Gallussäure in dem Maasse, in welchem sie sich bildet, verändern. Verdünnte Säuren geben gute Resultate und gestatten eine schnelle Arbeit. Stenhouse giebt zu ihrer Darstellung an, man solle das Tannin während eines Tages mit Schwefelsäure digeriren, die man durch ihr sechs- bis siebenfaches Gewicht Wasser verdünnt hatte, indem man das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Die concentrirte Flüssigkeit setzt Krystalle von kaum gefärbter Gallussäure ab, deren Gewicht fast dem des angewandten Tannins gleich ist.

Die Gallussäure krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, die einen schwach sauren Geschmach haben und geruchlos sind; sie lösen sich in 100 Theilen kaltem und 3 Theilen siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether sind sie löslich. Diese Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100^0 verlieren.

Ihre Formel ist demnach:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_2O^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + Aq.$$

Beim Erhitzen auf 210 bis 215^0 geht die Gallussäure in Pyrogallussäure und Kohlensäureanhydrid über.

$$\underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Pyrogallussäure.}}{C_6H_6O_3}$$

Bei Luftabschluss bleibt eine Gallussäurelösung unverändert, an der Luft absorbirt sie Sauerstoff und setzt ein schwarzes Sediment

ab. Diese Oxydation geht unter dem Einfluss von Alkalien sehr rasch vor sich, wo die Flüssigkeit dann eine rothe Farbe annimmt.

Die Gallussäure färbt die Ferrisalze dunkelblau, sie fällt weder Pflanzenalkalien noch Leimstoffe, wenn sie rein ist, letztere werden jedoch durch eine Mischung von Gummi und Gallussäure gefällt. Bei dem gelinden Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verliert die Gallussäure ein Molekül Wasser und geht in Rufigallussäure über.

$$\underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Rufigallussäure.}}{C_7H_4O_4}$$

Die Gallussäure ist von Lautemann künstlich durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibromsalicylsäure dargestellt worden.

$$\underset{\text{Dibromsalicylsäure.}}{C_7H_4Br_2O_3} + \underset{\text{Silberoxyd.}}{Ag_2O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Silberbromid.}}{2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right)} + \underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_5}$$

Anhang an die Gallussäure.

Tannin. Die Galläpfel, der Kaffee, die Eichenrinde und viele andere Pflanzen oder Pflanzentheile enthalten Substanzen, welche das Eiweiss, die Leimsubstanzen und die Pflanzenalkalien fällen, ebenso wie sie auch mit der Epidermis, der Haut der Thiere und dem Fibrin unlösliche Verbindungen bilden. Alle diese Substanzen hat man unter dem allgemeinen Namen Tannin zusammengefasst, doch sind sie unter sich verschieden.

Eine besondere Art Tannin ist wohl untersucht, es ist das Tannin aus den Galläpfeln; wir werden uns ausschliesslich mit diesem beschäftigen.

Um das Tannin oder die Gallusgerbsäure darzustellen, bringt man gepulverte Galläpfel in einen, auf einer Flasche befestigten, Deplacirungsapparat, dessen untere Oeffnung mit Baumwolle verstopft wird und übergiesst das Pulver mit wasser- oder weingeisthaltigem Aether. Die Flüssigkeit filtrirt durch die Galläpfel, welche ihre Gallusgerbsäure an das Wasser abgeben, während der Aether die Fett- und Farbstoffe aufnimmt.

Ist der Aether vollständig in die Flasche geflossen, so findet man in derselben zwei (oder drei) Flüssigkeitsschichten, eine äther- und eine wasserhaltige, letztere enthält das Tannin. Man trennt beide Schichten mit Hülfe eines Scheidetrichters und verdampft bei 100^0. Das Tannin bleibt alsdann als glasige, gelbe, sehr leichte Masse zurück, welche beim Zerstossen krystallinisch aussieht, obwohl in der That keine Krystalle vorhanden sind.

Das Tannin löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; mit Ferrisalzen giebt es einen schwarzen Niederschlag, während es auf die Ferrosalze nicht einwirkt. Hieraus erklärt sich der Umstand, dass die gewöhnliche schwarze Tinte, die man durch Kochen eines Eisenprotosalzes mit Galläpfeln erhält, in Berührung mi. Luft dunkelt.

Das Tannin hat saure Eigenschaften und verbindet sich mit Basen durch doppelte Zersetzung. Die Darstellung seiner Alkalisalze ist schwierig, da das Tannin sich in Berührung mit Alkalien und Luft oxydirt und in eine dunkelrothe Substanz übergeht, die mit derjenigen identisch ist, welche entsteht, wenn man die Gallussäure derselben Behandlung unterwirft.

Das Tannin wandelt die Haut in eine nicht der Fäulniss unterworfene Masse (Leder) um. Die Verwandtschaft des Tannins für die Haut ist so gross, dass ein, in eine wässrige Lösung von Tannin gelegtes, Stück Haut sich der Gesammtheit des Letzteren bemächtigt. Auf dieser Eigenschaft beruht die Gerberei.

In Wasser gelöst und in Gegenwart von Fermenten mit Luft in Berührung, geht das Tannin in Gallussäure über. Dieselbe Veränderung erleidet es in Berührung mit kochenden, verdünnten Säuren oder Alkalien.

Ueber die Reaktion, die in diesem Falle Statt hat, herrschen verschiedene Meinungen.

Nach einigen oxydirt sich das Tannin einfach und liefert Gallussäure, Wasser und Kohlensäureanhydrid.

$$\underset{\text{Tannin.}}{C_{27}H_{22}O_{17}} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{6\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{6CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$+ \underset{\text{Gallussäare.}}{3(C_7H_6O_5)}$$

Nach Strecker dagegen ist das Tannin ein Glycosid, welches sich unter Absorption der Elemente des Wassers in Gallussäure und Glycose umwandelt. Nach dieser Ansicht ist das dabei auftretende

Kohlensäureanhydrid ein Gährungsprodukt der Glycose. Folgende Gleichung würde alsdann von diesem Vorgange Rechenschaft geben.

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 5H_2O = 3C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6 + Aq$$

Tannin. Wasser. Gallussäure. Glycose.

Die letzten Versuche von Kawalier und Knop scheinen indessen zu ergeben, dass das Tannin kein Glycosid ist, und dass die Glycose, welche sich manchmal bildet, wenn man dasselbe in Gallussäure umwandelt, von Unreinigkeiten herrührt. Da das Tannin unkrystallisirbar ist, so ist es sehr schwer zu reinigen.

Weinsäure. Es giebt mehrere Arten Weinsäure, die durch ihre Krystallform und durch die Art, wie sie das polarisirte Licht drehen, von einander unterschieden sind. Es ist die Rechtsweinsäure, die Linksweinsäure, die Paraweinsäure oder Traubensäure, die optisch unwirksame Weinsäure und die künstliche Paraweinsäure.

Die Rechtsweinsäure, gewöhnliche Weinsäure, stellt man aus dem Weinstein, der sich in den Fässern absetzt, dar: letzterer ist ein saures Kaliumtartrat $C_4H_5KO_6$. Nach Reinigung dieses Salzes durch mehrmalige Krystallisation aus kochendem Wasser löst man dasselbe und setzt Kalkmilch oder pulverisirte Kreide zu der Lösung. In beiden Fällen fällt neutrales Calciumtartrat aus, während neutrales Kaliumtartrat in Lösung bleibt.

$$2C_4H_5KO_6 + CaO = C_4H_4K_2O_6 + C_4H_4Ca''O_6 + H_2O$$

Kaliumbitartrat. Kalk. Kaliumtartrat. Calciumtartrat. Wasser.

Wendet man Kreide an, so ist die Reaktion von einer lebhaften Entwickelung von Kohlensäureanhydrid begleitet, so dass man die Kreide nur in kleinen Portionen zusetzen kann. Man hört auf, wenn das Aufbrausen nicht mehr Statt hat und die Flüssigkeit neutral ist.

Zur Trennung des Niederschlags filtrirt man und setzt dem Filtrat Calciumchlorid zu, worauf die Gesammtheit des Kaliumtartrats in Calciumtartrat übergeht, welches niederfällt. Das gleichzeitig gebildete Kaliumchlorid bleibt in Lösung.

$$C_4H_4K_2O_6 + Ca''Cl_2 = 2KCl + C_4H_4Ca''O_6$$

Kaliumtartrat. Calciumchlorid. Kaliumchlorid. Calciumtartrat.

Man vereinigt die beiden Niederschläge, suspendirt sie in Wasser und setzt Schwefelsäure hinzu. Es entsteht unlösliches Calciumsulfat und lösliche Weinsäure.

$$\underset{\text{Calcium-tartrat.}}{C_4H_4Ca''O_6} + \underset{\text{Schwefel-säure.}}{SH_2O_4} = \underset{\text{Calcium-sulfat.}}{SCaO_4} + \underset{\text{Wein-säure.}}{C_4H_6O_6}$$

Man filtrirt, dampft das Filtrat ein und lässt es erkalten, wobei die Weinsäure in grossen Krystallen anschiesst. Diese Krystalle haben auf der rechten Seite hemiëdrische Flächen.

Die Paraweinsäure, Traubensäure, kommt als Kaliumbiparatartrat in den österreichischen und ungarischen Weinsteinen vor. Nachdem man in der beschriebenen Weise die Säure dargestellt hat, lässt sich die Paraweinsäure durch Umkrystallisation von der Weinsäure trennen. Die Traubensäure krystallisirt in kleinen Nadeln, die sich auf den grossen Krystallen der Weinsäure absetzen und von denen man sie mechanisch trennen kann; sie lässt sich auch künstlich darstellen, indem man weinsaures Aethyl oder auch Cinchonintartrat der Wärme aussetzt. Diese Säure wirkt nicht auf das polarisirte Licht ein; ihre Krystalle, sowie diejenigen ihrer Salze haben keine hemiëdrischen Flächen.

Bei der Krystallisation des Kaliumammoniumtartrats erhält man ein Gemenge von Krystallen, die zum Theil rechts, zum Theil links hemiëdrische Flächen haben. Sondert man die Krystalle und fällt aus der Lösung der vereinigten gleichartigen Krystalle mit Bleinitrat das Bleisalz und zerlegt dieses mit Schwefelsäure, so erhält man, je nach den Krystallen, Rechts- oder Linksweinsäure.

Die Linksweinsäure zerfällt bei der Gährung nicht, während die Rechtsweinsäure unter gleichen Bedingungen auseinander geht. Man kann diese Eigenschaft zur Darstellung der ersteren benutzen. Lässt man nämlich Traubensäure gähren und scheidet nach Beendigung der Gährung die im Produkt enthaltene Säure ab, so erhält man Linksweinsäure.

Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure scheiden sich unter Wärmeentwickelung Krystalle von Traubensäure ab.

Hieraus folgt, dass die Traubensäure ein Doppelmolekül besitzt, und dass ihre optische Unwirksamkeit sich daraus herleitet, dass die rechtsdrehende Wirkung der einen Gruppe durch die linksdrehende der anderen compensirt wird.

Erhitzt man Cinchoninparatartrat mehrere Stunden auf 170°, so erleidet die Säure eine Veränderung und man kann alsdann aus dem Salz optisch unwirksame Weinsäure darstellen. Die optische Un-

wirksamkeit dieser Säure ist absolut und rührt nicht von einer Compensation her.

Neuerlich hat man eine Säure künstlich dargestellt, welche in ihrer Zusammensetzung und in ihren meisten Eigenschaften mit der Paraweinsäure übereinkommt. Man erhielt diese Säure durch Einwirkung von Dibrombernsteinsäure auf feuchtes Silberoxyd.

$C_4H_4Br_2O_4$	+	Ag_2O	+	H_2O	=	$2AgBr$	+	$C_4H_6O_6$
Dibrombernsteinsäure.		Silberoxyd.		Wasser.		Silberbromid.		Künstliche Paraweinsäure.

Letztere Säure unterscheidet sich von der Paraweinsäure dadurch, dass sie sich nicht in zwei optisch wirksame Säuren spalten lässt.

Chemische Eigenschaften der Weinsäure. — Die verschiedenen Modifikationen der Weinsäure müssen als eben so viele allotropische Zustände ein und derselben Verbindung angesehen werden, denn in ihren charakteristischen chemischen Eigenschaften kommen alle überein.

1) Die Weinsäure ist vieratomig; erhitzt man basisches Bleiacetat $PbO.C_4H_4PbO_6$ auf 130°, so tritt ein Molekül Wasser aus und es entsteht ein Tartrht $C_4H_2Pb_2O_6$, in welchem vier Wasserstoffatome durch zwei Atome Blei, das in diesem Falle mit einem Substitutionswerth von zwei auftritt, ersetzt sind.

2) Die Weinsäure ist zweibasisch, sie bildet demnach mit Metallen zwei Reihen von Salzen, die einen sind sauer mit einem Atom Metall, die andern neutral mit zwei Atomen Metall. Diese Salze müssen durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2{}^{IV} \\ H_2HM' \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2{}^{IV} \\ H_2M'_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Saures Tartrat. Neutrales Tartrat.

dargestellt werden.

3) Lässt man ein einmetallisches Tartrat auf eine mehratomige Base, z.B. auf Antimonhydrat $\left.\begin{matrix} Sb''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, oder auf Ferrihydrat $\left.\begin{matrix} Fe_2{}^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6$, oder selbst auf einige weniger starke Säuren oder Säureanhydride, wie z. B. auf Borsäure $\left.\begin{matrix} B''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, oder auf Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 einwirken, so wird das zweite basische Wasserstoffatom durch eine sauerstoffhaltige Gruppe ersetzt und man erhält Salze, die in einer besonderen Art zusammengesetzt sind, und als deren Typus man den sogenannten Brechweinstein stellen kann.

Als solche erwähnen wir:

Das Antimonylkaliumtartrat, der gewöhnliche Brechweinstein:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2^{IV} \\ H_2(SbO)'K \end{matrix}\right\} O_4.$$

Die Borsäureverbindung des Kaliums und der Weinsäure (Boricokaliumtartrat):

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2^{IV} \\ H_2(BO)'K \end{matrix}\right\} O_4.$$

Die Verbindung des Arsenigsäureanhydrids mit Kalium und Weinsäure (Arseniosokaliumtartrat):

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2^{IV} \\ H_2(AsO)'K \end{matrix}\right\} O_4.$$

Das Arsenicokaliumtartrat:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2^{IV} \\ H_2(AsO_2)'K \end{matrix}\right\} O_4.$$

Das Bismuthokaliumtartrat:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2^{IV} \\ H_2(BiO)'K \end{matrix}\right\} O_4.$$

Das Uranicokaliumtartrat:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2^{IV} \\ H_2(UO)'K \end{matrix}\right\} O_4.$$

Das Chromicokaliumtartrat:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2^{IV} \\ H_2(CrO)'K \end{matrix}\right\} O_4.$$

Das Ferricokaliumtartrat:

$$\left.\begin{matrix} (C_4H_2O_2^{IV})_2 \\ H_4(Fe_2O_2)''K_2 \end{matrix}\right\} O_8.$$

In diesen verschiedenen Salzen lässt sich das Kalium durch ein anderes einatomiges oder selbst zweiatomiges Metall ersetzen. In letzterem Falle veranlasst das zweiatomige Metall eine Verdoppelung des Moleküls.

Das Antimonylkaliumtartrat, der Brechweinstein, wird dargestellt, indem man drei Theile Antimonoxyd mit vier Theilen Weinstein und Wasser digerirt, heiss filtrirt, die beim Abdampfen und Erkalten gewonnenen Krystalle pulvert und in dem 15fachen Gewicht kalten Wassers löst, filtrirt und wieder zur Krystallisation verdunstet. Es sind wasserhelle, rhombische Oktaëder oder Tetraëder, welche die Zusammensetzung:

$$\left(\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2^{IV} \\ H_2(SbO)'K \end{matrix}\right\} O_4\right)^2 + Aq$$

besitzen.

Bei 100^0 verliert der Brechweinstein sein Wasser.

Der Brechweinstein löst sich mit Leichtigkeit in Wasser, Ammoniak trübt seine Lösung kaum, wenn sie verdünnt ist, ist sie dagegen concentrirt und heiss, so ruft das Reagenz darin einen weissen, flockigen Niederschlag von Antimonhydrat hervor. Durch Kaliumhydrat entsteht in einer solchen Lösung ein weisser, im Ueberschuss löslicher Niederschlag. — Mineralsäuren, als Salpeter-, Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure bringen in Brechweinsteinlösungen einen weissen, aus Antimonsubsalz bestehenden Niederschlag hervor.

$$\underset{\text{Brechweinstein.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2(SbO)'K\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Weinsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{Antimonoxychlorid.}}{SbO'Cl}$$

Gerbsäure ruft in Brechweinsteinlösungen einen weissen, aus Antimontannat bestehenden Niederschlag hervor; es ist die einzige organische Säure, welche diese Eigenschaft hat.

Mit Brechweinstein zusammengebracht, liefern Lösungen von Silbernitrat, Calciumnitrat, Bariumnitrat und Strontiumnitrat, Kaliumnitrat, während ein silberhaltiger, calciumhaltiger, strontiumhaltiger Brechweinstein niederfällt.

Erhitzt man, nach Art des Brechweinsteins zusammengesetzte, Salze auf 200^0, so verlieren sie insgesammt Wasser, dieses Wasser bildet sich auf Kosten des typischen nicht basischen Wasserstoffs der Weinsäure und des Sauerstoffs des Radikals (SbO)'.

$$\underset{\text{Brechweinstein.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\H_2(SbO)'K\end{matrix}\right\}O_4} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasserfreier Brechweinstein.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2^{IV}\\Sb'''K\end{matrix}\right\}O_4}$$

Sämmtliche Brechweinsteine sind, wenn sie getrocknet sind, vieratomige, metallhaltige Tartrate, in welchen ein einziges Wasserstoffatom durch Kalium, die drei übrigen durch ein trivalentes Element ersetzt sind.

4. Erhält man die Weinsäure längere Zeit in geschmolzenem Zustand, so verliert sie ein halbes Molekül Wasser und liefert Diweinsäure $\left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2^{IV})_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_7$.

Lässt man die Wärme noch länger auf die Weinsäure einwirken, so verliert sie ein Molekül Wasser und liefert Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$.

Die wasserfreie Weinsäure kann ein Atom Wasserstoff gegen ein Atom Metall austauschen. Man erhält solche Verbindungen, indem man eine Lösung der Säure in eine solche von Calcium-, Barium- oder Strontiumacetat giesst.

Erhitzt man wasserfreie Weinsäure mit einem Ueberschuss von Bleioxyd auf 150⁰, so verliert sie ein Molekül Wasser und liefert ein Salz, welches aus der Substitution von Pb für H_2 herrührt.

Das erste Weinsäureanhydrid ist demnach eine zweiatomige Säure, was ein weiterer Beweis zu Gunsten der Vieratomigkeit der Weinsäure ist.

5. Erhitzt man Weinsäure stark, so geht ihr Molekül auseinander, indem sich, unter Bildung von Wasser und Kohlensäureanhydrid, Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ oder Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ bilden.

$$\underset{\text{Weinsäure.}}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Brenztraubensäure.}}{C_3H_4O_3}$$

$$\underset{\text{Weinsäure.}}{2C_4H_6O_6} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{3CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underset{\text{Brenzweinsäure.}}{C_5H_8O_4}$$

6. Bis jetzt hat man aus der Weinsäure die neutralen, zweialkoholischen und sauren einalkoholischen Aether dargestellt, wahrscheinlich giebt es noch mehrere andere Arten von Weinsäureäthern.

7. Es ist auch gelungen, in den zweialkoholischen Weinsäureäthern an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff zwei Moleküle Acetyl einzuführen. Dies geschieht durch Einwirkung von Acetylchlorid und wird durch diesen Umstand die Vieratomigkeit der Weinsäure ausser jedem Zweifel gestellt.

$$\underset{\text{Diäthyltartrat.}}{C_4H_2O_2^{IV}\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acetylchlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Diacetodiäthyltartrat.}}{C_4H_2O_2^{IV}\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.}$$

8. Beim Glühen mit kaustischem Kaliumhydrat zerfällt die Weinsäure in Kaliumacetat und Kaliumoxalat.

$$\underset{\text{Weinsäure.}}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

9. Die Weinsäure liefert bei der Behandlung mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure ein Nitrosubstitutionsprodukt, welches man Nitroweinsäure nennt. Letztere liefert, wenn man sie bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur der freiwilligen Zersetzung überlässt, eine neue Säure, die Tartronsäure, welche das niedrigere Homolog der Apfelsäure zu sein scheint und dem folglich die Formel $C_3H_4O_5$ zukommt.

Die Säure $C_5H_8O_6$ wurde von Kekulé durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibrombrenzweinsäure erhalten.

Citronensäure $C_6H_8O_7$. Die Citronensäure wird aus dem Citronensaft dargestellt; man lässt diesen Saft zur Zerstörung schleimiger Theile etwas gähren, sättigt dann in der Hitze mit Kreide und vollendet zur grösseren Vollständigkeit die Sättigung mit gebranntem Kalk; es entsteht alsdann ein Niederschlag von Calciumcitrat, welchen man in heissem Wasser wäscht, da er sich in der Kälte löst, und zersetzt dann denselben mit verdünnter Schwefelsäure. Das gebildete Calciumsulfat wird abfiltrirt und man lässt die Citronensäure krystallisiren. Auf synthetischem Wege ist es bis jetzt nicht gelungen, die Citronensäure darzustellen.

Eigenschaften. 1) Die Citronensäure krystallisirt in rhombischen Prismen, welche in trapezförmige Flächen endigen; sie ist farb- und geruchlos, von sehr saurem Geschmack. Sie löst sich in $^3/_4$ kaltem und $^1/_2$ Theil heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren.

2) Die Citronensäure fällt Baryt, nicht aber Kalk; immerhin setzt sich aus einer Lösung von Calciumnitrat beim Kochen dieses Salz zum grossen Theil ab.

3) Die Citronensäure ist eine vieratomige Säure, denn das basische Kupfercitrat $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_3^{IV})_2\\ H_2Cu_3\end{matrix}\right\}O_8$, $\left.\begin{matrix}Cu''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + aq$, verliert beim Erhitzen, ausser seinem Krystallwasser, auch noch zwei Moleküle Wasser, indem sich zwei Moleküle eines Citrats von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_3)^{IV}\\ Cu_2\end{matrix}\right\}O_4$ bilden, in welchem Cu_2 die Stelle von H_4 einnimmt.

4) Die Citronensäure ist dreibasisch und liefert mit Alkalimetallen drei Reihen von Salzen; die einen von diesen sind neutral und dreimetallisch $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\ H\ M'_3\end{matrix}\right\}O_4$, die andern zweimetallisch und einsäurig $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\ H.M'_2H\end{matrix}\right\}O_4$, die letzten endlich, einmetallisch und zweisäurig,

$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\H.M'H_2\end{matrix}\right\}O_4$ kennt ebenso drei Reihen von Citronensäureäthern, welche den drei Reihen der Salze entsprechen.

5) Es giebt auch einen Citronensäureäther, in welchem H_3 durch Alkoholradikale, ein viertes Atom Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. Diese Aether, welche man wie die analogen Weinsäureäther darstellt, beweisen die Vieratomigkeit der Citronensäure.

6) Die Citronensäure verliert in der Wärme zunächst H_2O und liefert Aconitsäure.

$$\underset{\text{Citronensäure.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aconitsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3O_3'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

Letztere lässt sich nicht als ein Anhydrid der Citronensäure auffassen. Ein solches Anhydrid würde zweiatomig sein, während die Basicität der Aconitsäure durch die Zahl drei ausgedrückt wird. Man muss hiernach annehmen, dass das ausgetretene Wasser sich halb auf Kosten des Radikals, halb auf Kosten des typischen Wasserstoffs gebildet hat

7) Lässt man die Hitze weiter auf die Aconitsäure einwirken, so wird Kohlensäureanhydrid frei, indem eine neue Säure, die Itaconsäure, entsteht.

$$\underset{\text{Aconitsaure-}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3O_3'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Itaconsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Erhitzt man noch stärker, so verliert die Itaconsäure Wasser und liefert wasserfreie Brenzcitronensäure $C_5H_4O_3$. Löst man diese in Wasser, so nimmt sie das Wassermolekül, welches sie verloren hatte, wieder auf, aber anstatt sich wieder in Itaconsäure zu verwandeln, liefert sie nun ein Isomer derselben, die Citraconsäure.

Die Citraconsäure verwandelt sich schliesslich mit Jodwasserstoffsäure oder Salpetersäure in ein drittes Isomer, die Mesaconsäure.

Von allen diesen Säuren haben wir bei Gelegenheit der ungesättigten zweiatomigen und zweibasischen Säuren gesprochen.

8) Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat geht die Citronensäure in Oxalat und Acetat über.

$$\underset{\text{Citronensäure.}}{C_6H_8O_7} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{2C_2H_4O_2}$$

Fünfatomige Säuren

sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Sechsatomige Säuren.

Bekannt ist eine sechsatomige und einbasische Säure, die Mannitsäure $C_6H_{12}O_7 = \left.\begin{matrix} C_6H_6O^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6$ und zwei isomere sechsatomige und zweibasische Säuren, die Schleimsäure und die Zuckersäure:

$$C_6H_{10}O_8 = \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2{}^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6.$$

Die Mannitsäure wurde von Gorup-Besanez durch Oxydation des Mannits mittelst Platinschwarz dargestellt.

Die Zuckersäure entsteht, wenn man Mannit, Rohrzucker, Glycose etc. mit Salpetersäure oxydirt. Die Schleimsäure stellt man auf dieselbe Weise durch Oxydation der Lactose, Galactose, des Dulcits und der Gummiarten dar.

Die Sechsatomigkeit der Zuckersäure kann kaum mehr angezweifelt werden, seit dem gelungen ist, ein Bleisaccharat zu erhalten, in welchem H_6 durch Pb_3 ersetzt ist.

Amide.

Die Amide stehen zu den Säuren in demselben Verhältniss wie die zusammengesetzten Ammoniake zu den Alkoholen. Es sind Körper, welche dadurch entstanden sind, dass der Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Säureradikal vertreten ist. Wir werden bei Betrachtung der Amide dieselbe Methode verfolgen, die uns beim Studium der zusammengesetzten Ammoniake gedient hat, d. h. wir werden der Reihe nach die den ein-, zwei-, dreiatomigen Säuren entsprechenden Amide an uns vorüber gehen lassen.

Amide, welche sich von einatomigen Säuren ableiten lassen.

Die einatomigen Säuren lassen sich als Verbindungen des Restes OH mit einem einatomigen Radikal ansehen. Sie können demnach

die Gruppe OH nur ein einziges Mal verlieren und folglich auch nur einen einzigen, stets einatomigen Rest bilden.

Die einatomigen Säureradikale können im Ammoniak für ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff eintreten. Es entstehen auf diese Weise die

$$\text{primären } \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N, \text{ sekundären } \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}N \text{ und tertiären } \left.\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right\}N$$

Amidverbindungen. Solche die dem Ammoniumtypus angehören und vier Säureradikale enthalten, bilden sich nie. Die Körper, welche in der Reihe der Amide den quarternären Alkalien entsprechen würden, sind nicht bekannt.

D a r s t e l l u n g d e r p r i m ä r e n A m i d e. Zur Darstellung dieser Körper giebt es vier Methoden:

1) Man erhitzt ein Ammoniumsalz, es scheidet sich ein Molekül Wasser ab, indem ein Amid zurück bleibt. Diese Bildungsweise ist verständlich. Das Ammonium verliert H_2 und diese vereinigen sich mit dem typischen Sauerstoff unter Bildung von Wasser, es bleibt demnach einerseits die Gruppe NH_2, d. h. Ammoniak weniger ein Atom Wasserstoff, andererseits ein einwerthiges Radikal übrig, das an die Stelle dieses Wasserstoffatoms tritt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Ammonium-acetat. Wasser. Acetamid.

2) Man behandelt einen zusammengesetzten Aether mit Ammoniak, es entsteht ein Amid und Alkohol. Diese Reaktion geht mehr oder weniger leicht vor sich, bald verlangt sie eine erhöhte Temperatur, bald tritt sie bei gewöhnlicher Temperatur ein.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aethyl-benzoat. Ammoniak. Alkohol. Benzamid.

3) Man lässt Ammoniakgas auf das Chlorid einer Säure einwirken; es entsteht Ammoniumchlorid und ein Amid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Butyryl-chlorid. Ammoniak. Ammonium-chlorid. Butyramid.

4) Man behandelt ein Säureanhydrid mit Ammoniak; es bildet sich gleichzeitig ein Amid und ein Ammoniumsalz.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\NH_4\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Valerian-säureanhydrid. Ammoniak. Ammonium-valerat. Valeramid.

Substituirt man bei diesen verschiedenen Reaktionen dem gewöhnlichen Ammoniak die methylirten, äthylirten, phenylirten Ammoniakderivate, so erhält man Amide, in welchen ein zweites oder selbst alle beide Wasserstoffatome durch ein Alkoholradikal ersetzt sind.

So erhält man durch Erhitzen von Anilinbenzoat, das Phenylbenzamid oder Benzanilid.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\NH_3(C_6H_5)\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$$

Anilin-benzoat. Wasser. Benz-anilid.

Darstellung der sekundären und tertiären Amide. — Die sekundären Amide lassen sich darstellen: 1) indem man Säurechloride auf die primären Amide einwirken lässt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acetamid. Chlor-acetyl. Diacet-amid. Chlor-wasserstoff.

2) Durch Einwirkung von Salzsäure auf die primären Amide bei erhöhter Temperatur.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$$

Acetamid. Chlor-wasserstoff. Ammonium-chlorid. Diacetamid.

Die tertiären Amide hat Gerhardt durch Behandeln der Salze der sekundären Amide mit Säurechloriden dargestellt.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4SO''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C_7H_5O\\Ag\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Silber-sulfophenyl-benzoyl-amid Acetyl-chlorid. Silber-chlorid.

$$+ \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_6H_4SO'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ C_7H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} N$$

Sulfophenyl-benzoyl-acetyl-amid.

Eigenschaften. Nur die Eigenschaften der primären und sekundären Monamide sind wohl untersucht.

Eigenschaften der primären Monamide. 1) Erhitzt man solche Amide mit Wasser in einem zugeschmolzenem Rohr auf 200°, so absorbiren sie ein Molekül Wasser und gehen in das Ammoniumsalz der Säure über, deren Radikal sie enthalten.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O$$

Acetamid. Wasser. Ammonium-acetat.

Dieselbe Reaktion findet statt, wenn man die Amide mit wasserabgebenden Substanzen, z. B. mit Alkalibasen, behandelt. In diesem Falle erhält man aber anstatt des Ammoniumsalzes die Produkte seiner Zersetzung durch das angewandte Reagenz. Erhitzt man beispielsweise Acetamid mit Schwefelsäure, so entsteht Ammoniumsulfat und Essigsäure. Behandelt man denselben Körper mit Kaliumhydrat, so bildet sich Kaliumacetat und Ammoniak.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Acetamid. Wasser. Schwefelsäure. Ammoniumsulfat

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

Essigsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Acetamid. Kaliumhydrat. Kaliumacetat. Ammoniak.

2) Bei der Einwirkung von Säurechloriden gehen die Amide unter Verlust von Salzsäure in ein sekundäres Amid über. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffäthern entsteht aus denselben Jodwasserstoff und ein gemischtes Ammoniakderivat, welches gleichzeitig ein Säureradikal und ein Alkoholradikal enthält.

3) Bei der Behandlung mit Phosphorperchlorid liefern sie ein Chlorid, welches sich als das Chlorhydrat des Nitrils, das dem angewandten Amid entspricht, ansehen lässt. Zugleich entsteht Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoffsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = PCl_3O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C_7H_5{}'''N.HCl$$

Benzamid. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff. Benzonitrilchlorhydrat.

4) Salpetrige Säure wandelt die primären Amide in Stickstoff, Wasser und in die Säure des im Amid enthaltenen Radikals um.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzamid. Salpetrige Säure. Stickstoff. Benzoësäure. Wasser.

5) Mit wasserentziehenden Körpern, z. B. mit Phosphorsäureanhydrid, stark erhitzt, verlieren die Amide ein Molekül Wasser, indem neue, unter dem Namen der Nitrile bekannte Verbindungen entstehen.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_5H_9N$$

Valeramid. Wasser. Valeronitril.

Die Nitrile absorbiren, mit wasserabgebenden Mitteln zusammengebracht, zwei Moleküle Wasser und liefern dasselbe Ammoniumsalz, welches durch Wasseraufnahme auch aus dem Amid entstehen würde. Sind die wasserentziehenden Mittel Basen oder Säuren, so erhält man anstatt des Ammoniumsalzes die Produkte seiner Zersetzung.

$$C_5H_9N + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Valeronitril. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumvalerat. Ammoniak.

Jedes Nitril absorbirt bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff H_4 und geht in das primäre zusammengesetzte Ammoniakderivat desjenigen Alkohols über, welcher der Säure entspricht, von dem es sich ableitet.

$$C_2H_3N + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Acetonitril. Wasserstoff. Aethylamin.

Das Nitrilderivat einer gegebenen Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie der Cyanwasserstoffsäureäther der niedrigeren Reihe; so hat das Acetonitril C_2H_3N dieselbe Zusammensetzung wie das Methylcyanid $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\right\}$. Man hat längere Zeit geglaubt, dass diese Körper unter sich identisch sind. In der Fettsäurereihe ist dieses wirklich der Fall. Die Thatsache ist dagegen zweifelhaft für die aromatische Reihe. Wahrscheinlich würden die Nitrile bei Wasseraufnahme dieselben Säuren zurückbilden, welche zu deren Darstellung gedient haben. Cannizzaro hat nun gezeigt, dass die Cyanwasserstoffäther dieser Reihe bei der Behandlung mit Alkalien, nicht diejenige Säure geben, die dem Alkohol, aus welchem sie sich ableiten, homolog ist, sondern ein Isomer dieser Säure. Man hat also Grund zu glauben, dass die bei den Säuren beobachtete Isomerie eine eingehendere ist und dass die Nitrile und die Cyanwasserstoffsäureäther in der aromatischen Reihe nicht identisch sind, wenigstens insofern nicht, als die von der Benzoësäure und ihren Homologen abgeleiteten Nitrile nicht zugleich die Cyanwasserstoffsäureäther der Phenole (siehe Phenole) sind, während die Nitrile der Isomeren, der der Benzoësäure homologen Säuren die Cyanwasserstoffsäureäther der wahren aromatischen Alkohole sein würden, welch letzteres sehr wahrscheinlich ist.

Die Nitrile verbinden sich nach Gauthier direkt mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Die wichtigsten Reaktionen der Nitrile lassen diese Körper als tertiäre Monamine erscheinen, in welchen ein dreiatomiges Radikal für H_3 eingetreten ist; so käme dem Acetonitril die Formel $C_2H_3'''N$ zu. Diese Hypothese erklärt die Bildung der Nitrile aus den Ammoniumsalzen, ebenso wie die Einwirkung von wasserabgebenden Mitteln auf dieselben; ferner giebt sie auch von den basischen Eigenschaften, die sie besitzt und von der Art und Weise, wie sie sich in Gegenwart von nascirendem Wasserstoff verhalten, Rechenschaft.

Entzieht man einem Ammoniumsalz $2H_2O$, so gehen die beiden O aus dem salzbildenden Rest der Säure heraus, welcher aus einem Atom typischen, d. h. mit dem Kohlenstoff durch eine Affinität zusammenhängenden Sauerstoffs und einem Atom Sauerstoff besteht, das mit dem Kohlenstoff durch zwei Affinitäten verbunden ist. Der so seiner beiden Sauerstoffatome beraubte, ursprünglich einatomige, salzbildende Rest, wird dreiatomig.

C O O — O O = C H C H C

Oxacetyl $C_2H_3O_2'$ Sauerstoff. Vinyl C_2H_3'''

und sättigt den vom Ammonium zurückgebliebenen Stickstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}O \quad = \quad 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\left.\vphantom{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}}\right) \quad + \quad C_2H_3'''N$$

Ammonium-acetat. Wasser. Acetonitril.

Die Einwirkung wasserabgebender Mittel findet ebenfalls eine befriedigende Erklärung, da sie die umgehrte der vorhergehenden ist. Auch die Umwandlung der Nitrile in primiräre Monamide erklärt sich; fixirt ein dreiatomiges Radikal H_2, so wird es einatomig und hierdurch der Stickstoff genöthigt, zu seiner Sättigung noch zwei andere H zu absorbiren.

$$C_2H_3'''N \quad + \quad 2(H_2) \quad = \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_3+H_2)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Acetonitril. Wasserstoff. Aethylamin.

Schliesslich ist auch die Verbindung der Nitrile mit den Wasserstoffsäuren eine erklärliche Thatsache, wenn man diese Körper als zusammengesetzte Ammoniake ansieht.

Eigenschaften der sekundären Amide. 1) Diese Amide sind leicht in Ammoniak löslich, sauer, und können ihre letzten Wasserstoffatome gegen Metall austauschen. Die so gebildeten Metallsalze lösen sich in Ammoniak und bilden Verbindungen, die Gerhardt von zwei Molekülen Ammoniak ableitet, welche aber, da sie nur einatomige Radikale enthalten, eher als Derivate von einem einzigen Ammoniakmolekül angesehen werden müssen, in welchem H durch NH_4 ersetzt sein würde. Nach dieser Hypothese würden die beiden Moleküle durch Stickstoff zusammengehalten werden, welcher in einem derselben fünfwerthig auftritt.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4SO''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C_7H_5O\\Ag\end{matrix}\right\}N \quad + \quad NH_3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4SO''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\(C_7H_5O)'\\(NH_3Ag)'\end{matrix}\right\}N$$

Benzoylsulfophenyl-Silberamid. Ammoniak. Sulfophenylbenzoyl-silberammoniumamid.

2) Nach Gerhardt wirkt Phosphorperchlorid auf die sekundären Amide in derselben Weise ein, wie auf die primären, nur stellt das

Produkt nicht die Verbindung eines Nitrils mit Chlorwasserstoff dar, sondern lässt sich als die Verbindung eines Nitrils mit dem Chlorid eines Säureradikals auffassen.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C_6H_4SO'' \\ H\end{matrix}\right\}O\Big)' \\ C_7H_5O \\ H\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = POCl_3 + HCl$$

Benzoylsulfophenylamid. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff.

$$+ \; C_7H_5'''N.C_6H_4SO.HO.Cl$$

Sulfophenylbenz[illegible]chlorid.

Dieses Chlorid zerfällt in der Hitze in ein Säurechlorid und ein Nitril.

Amide der zweiatomigen Säuren.

Wir müssen die Amide der zweiatomigen und einbasischen Säuren getrennt von denen der zweiatomigen und zweibasischen Säuren betrachten.

Amide der zweiatomigen und einbasischen Säuren.

Aus diesen Säuren können sich drei verschiedene Arten von Amiden bilden:

1) Es können aus den Säuren primäre, sekundäre und tertiäre Diamide entstehen, indem ihr Radikal im doppelten Ammoniakmolekül für ein-, zwei- oder dreimal H eintritt.

2) Unter Verlust von OH hinterlassen sie einen einatomigen Rest, welcher im einfachen Typus NH_3 ein-, zwei- oder dreimal für H eintreten kann, wo dann primäre, sekundäre und tertiäre Monamide entstehen. Ausserdem enthalten diese Säuren ein Atom sauren und ein Atom alkoholischen Wasserstoff und ist, je nachdem das eine oder das andere dieser Wasserstoffatome in der Gruppe OH austritt, der Rest neutral oder sauer und daraus folgt weiter, dass auch die Amide, welche diesen Rest enthalten, bald neutral, bald sauer sind. Wir können hiernach drei Klassen, von, den Säuren der Gruppe entsprechenden, Amiden, aufstellen:

1) Primäre, sekundäre und tertiäre Diamide;

2) primäre, sekundäre und tertiäre saure Monamide;

3) primäre, sekundäre und tertiäre neutrale Monamide, die mit vorhergehenden isomer sind.

Der typische Wasserstoff der sauren Amide ist durch Alkohol- kale ersetzbar; derartige Aether nennt man, wenn sie das Radi- Aethyl enthalten, Amethane.

Die Diamide der Säuren, mit welchen wir uns beschäftigen, sind h nicht bekannt

Auch die neutralen, sekundären und tertiären Monamide sind bis :t noch nicht dargestellt worden.

Man kennt daher von dieser Gruppe nur die primären, se- ndären und tertiären sauren Amide, die primären, neutralen Amide d die Aether der sauren Amide.

Primäre Säuremonamide. — Darstellung. — Erste Me- ıode: Man erhält diese Amide, wenn man die einmal gebromten ler gechlorten Derivate der einatomigen Säure derselben Reihe mit mmoniak behandelt; so entsteht die Glycolamidsäure aus Monochlor- ssigsäure und Ammoniak. Die Oxybutyramidsäure aus Ammoniak nd Brombuttersäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\H+\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Chloressigsäure. — Ammoniak. — Ammoniumchlorid. — Glycolamidsäure.

Zweite Methode: Auch durch Verbindung der Aldehyde mit Ammoniak, Vermischen der so erhaltenen Produkte mit Cyanwasserstoffsäure und Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das Gemenge erhält man diese Amide. Das Verfahren ist jedoch nur in der Fettsäurereihe anwendbar, da nur in dieser sich die Aldehyde direkt mit Ammoniak verbinden können. Man erhält bei dieser Reaktion das Amid einer Säure, welche zu einer Reihe gehört, die um ein Glied höher ist als die, welcher der Aldehyd entnommen wurde. So bildet sich aus dem gewöhnlichen Aldehyd C_2H_4O, der zu einer Reihe gehört, deren fundamentaler Kohlenwasserstoff der Aethylwasserstoff C_2H_6 ist, Lactamidsäure; diese gehört zu der Reihe, deren fundamentaler Kohlenwasserstoff das dem Aethylwasserstoff zunächst höhere Homolog, der Propylwasserstoff ist.

$$C_2H_4O + CNH + H_2O = C_3H_7NO_2$$

Essigsäurealdehyd. — Cyanwasserstoff. — Wasser. — Lactamidsäure.

Dritte Methode: Die Amide der aromatischen Reihe lassen sich darstellen, indem man die mononitrirten, einatomigen Säuren mit Ammoniumsulfhydrat reducirt. Letztere Säuren entstehen durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die einatomigen Säuren selbst.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + HNO_3 = \left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäure. Salpetersäure. Nitrobenzoësäure. Wasser.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}\right)$$

Nitrobenzoësäure. Schwefelwasserstoff. Schwefelsäure.

$$+ 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left[\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_7H_4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right]$$

Wasser. Oxybenzamidsäure.

Vierte Methode: Die Glycolamidsäure entsteht auch, wenn gewisse, in thierischen Sekreten fertig gebildete Körper Wasser aufnehmen. Diese Körper sind gemischte Amide, welche ausser dem Radikal $C_2H_3O_2$ noch das Radikal einer anderen Säure enthalten. In Berührung mit wasserabgebenden Mitteln gehen sie in diese andere Säure und in Glycolamidsäure über.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Hippursäure. Wasser. Glycolamidsäure. Benzoësäure.

Eigenschaften: 1) Derartige Monamide können bald die Rolle von Säuren, bald die von Ammoniaken spielen. Lässt man sie auf Basen einwirken, so tauschen sie H gegen ein Metall aus und bilden wohl ausgesprochene Salze. Lässt man sie auf eine Säure einwirken, so verbinden sie sich mit derselben direkt, wie Ammoniak, indem gleichfalls wohl ausgesprochene Salze entstehen, welche mit Metallsalzen eine grosse Zahl von Doppelsalzen bilden können.

$$C_2H_5NO_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4KNO_2 + H_2O$$

Glycolamidsäure (Glycocoll). Kaliumhydrat. Kaliumglycolamidat. Wasser.

$$C_2H_5NO_2 + HCl = C_2H_5NO_2.HCl$$

Glycocoll. Chlorwasserstoff. Glycocollchlorhydrat.

2) Behandelt man die Silbersalze dieser Amide mit dem Chlorid eines Säureradikals, so entsteht neben Silberchlorid ein sekundäres Amid. Dieses bildet sich, indem das Säureradikal an die Stelle eines zweiten Wasserstoffatoms tritt.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}N$$

Silberglycolamidat. Benzoylchlorid. Silberchlorid. Hippursäure.

Alle animalischen Verbindungen, welche bei Wasseraufnahme Glycocoll liefern, haben eine der Hippursäure analoge Constitution.

3) Die Amide dieser Klasse gehen in Berührung mit Alkalien niemals in die Alkalisalze der ihnen entsprechenden Säure und Ammoniak über. — Dies kommt daher, weil bei dieser Reaktion, wie es die Gleichung

$$C_2H_5NO_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = C_2H_2K_2O_3 + H_2O + NH_3$$

Glycocoll. Kaliumhydrat. Dikaliumglycolat. Wasser. Ammoniak.

andeutet, ein Salz mit zwei Atomen Metall entstehen müsste, was unmöglich ist, weil die Säuren, von welchen sich die Amide ableiten, nur einbasisch sind.

4) Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Rede stehenden Amide entsteht Wasser und die Säure, welcher das Amid entspricht, ausserdem wird Stickstoff frei.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Glycocoll. Salpetrige Säure. Glycolsäure.

$$+ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

Wasser. Stickstoff.

5) Die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln ist nicht näher untersucht, aus der Analogie könnte man schliessen, dass diese Körper ein Molekül Wasser verlieren können, indem sie sich in ein Monamid verwandeln, in welchem H_2 durch ein zweiatomiges Säureradikal ersetzt ist. Derartige Verbindungen kommen auch wirklich in den anderen Reihen vor und heissen Imide.

Sekundäre und tertiäre Monamide. — Diese Körper sind nicht vollständig untersucht. Durch die Arbeiten von **Heintz** hat sich herausgestellt, dass sie zu gleicher Zeit mit den primären Monamiden entstehen, wenn man letztere nach der ersten von uns erwähnten Methode darstellt. Die Zahl der in diesen Amiden enthaltenen basischen Wasserstoffatome ist gleich der Zahl der in das Molekül eingeführten Reste. Die sekundären Amide sind demnach zwei-, die tertiären Amide dreibasisch.

Die Bildungsweise dieser Verbindungen wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$2(C_2H_3ClO_2) + 3NH_3 = 2(NH_4Cl) + \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Chloressigsäure. Ammoniak. Ammoniumchlorid. Diglycolamidsäure.

$$3(C_2H_3ClO_2) + 4NH_3 = 3NH_4Cl + \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \end{matrix}\right\} N$$

Chloressigsäure. Ammoniak. Ammoniumchlorid. Triglycolamidsäure.

Nomenklatur und Aufzählung der bekannten Glieder dieser Gruppe. — Bis in die letzte Zeit hatte man für die hierher gehörigen Körper keine streng durchgeführte Nomenklatur. Man hatte vorgeschlagen, an die Namen der einatomigen Säuren der Reihe die Bezeichnung „Aminsäure“ anzuhängen. Nach diesem Prinzip hiess das Glycocoll $C_2H_5NO_2$ Acetaminsäure, die der Benzoësäure analoge Verbindung Benzaminsäure. Es ist klar, dass diese Nomenklatur nicht passend ist, denn sie nähert diese Verbindungen den einatomigen Säuren, während sie in Wirklichkeit der Gruppe der zweiatomigen Säuren angehören. Heintz hat vorgeschlagen, zu ihrer Bezeichnung an den Namen der zweiatomigen Säure, deren Elemente sie enthalten, die Bezeichnung „Amidsäure“ anzuhängen und dem Namen der Zahlwörter mono, di oder tri vorangehen zu lassen, um anzudeuten, ob das Amid vom ersten, zweiten oder dritten Grade ist. (Das Wort mono kann auch ausgelassen werden).

Nach diesen Regeln heissen die drei von der Glycolsäure sich ableitenden Säureamide Glycolamidsäure, Diglycolamidsäure, Triglycolamidsäure.

Das von der Milchsäure abgeleitete Säureamid würde Lactamidsäure heissen etc.

Wir werden uns an diese Nomenklatur halten.

Die wirklich bekannten in diese Gruppe gehörigen Säuren sind die folgenden:

1) In der Reihe der Säuren $C_nH_{2n}O_3$:

		Synonyme:
Glycolamidsäure	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C_2H_2O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{array}\right\}N$	Glycocoll, Leimzucker, Acetaminsäure.
Diglycolamidsäure	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C_2H_2O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ \left[\left.\begin{array}{r}C_2H_2O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ H\end{array}\right\}N$	
Triglycolamidsäure	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C_2H_2O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ \left[\left.\begin{array}{r}C_2H_2O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ \left[\left.\begin{array}{r}C_2H_2O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]'\end{array}\right\}N$	
Lactamidsäure	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C_3H_4O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{array}\right\}N$	Alanin.
Oxybutyramidsäure	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C_4H_6O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{array}\right\}N$	
Oxyvaleramidsäure	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C_5H_8O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{array}\right\}N$	Valeraminsäure. Butalanin.
Oxycaproamidsäure	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C_6H_{10}O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{array}\right\}N$	Leucin.

2) In der Reihe der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$:

Oxybenzamidsäure	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C_7H_4O'' \\ H+\end{array}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{array}\right\}N$	Benzaminsäure, Amidobenzoësäure.

Oxytoluamidsäure ...... $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C_8H_6O'' \\ H+\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ Toluaminsäure, Amidotoluylsäure.

Oxycuminamidsäure..... $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C_{10}H_{10}O'' \\ H+\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ Cuminaminsäure, Amidocuminsäure.

Oxyanisamidsäure ...... $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C_7H_3O''' \\ H+ \\ CH_3\end{matrix}\right\} O_2\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ Anisamidsäure.

Die Glycolamidsäure heisst auch Leimzucker, weil sie einen süssen Geschmack hat und entsteht, wenn man Leim mit Alkalien oder Schwefelsäure behandelt.

Das Leucin kommt ebenfalls im thierischen Organismus vor, es ist ein vorwiegender Bestandtheil des Pankreas.

Neutrale Monamide. Diese sind wenig untersucht, nur das Lactamid, welches man durch Einwirkung von Milchsäureanhydrid auf Ammoniak erhält, ist erforscht worden.

$$C_3H_4O''O + NH_3 = \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ H-\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Milchsäureanhydrid. Ammoniak. Lactamid.

Mit kaustischen Alkalien zerfällt es in Alkalilactat und Ammoniak.

$$C_3H_7NO_2 + KHO = C_3H_5KO_3 + NH_3$$

Neutrales Lactamid. Kaliumhydrat. Kaliumlactat. Ammoniak.

Salpetrige Säure wandelt es wahrscheinlich in Milchsäure, Stickstoff und Wasser um.

$$C_3H_7NO_2 + NHO_2 = H_2O + N_2 + C_3H_6O_3$$

Lactamid. Salpetrige Säure. Wasser. Stickstoff. Milchsäure.

Wasserentziehende Mittel sind in ihrer Einwirkung auf dasselbe nicht untersucht, wahrscheinlich verliert es unter ihrem Einfluss Wasser, indem nach der folgenden Gleichung ein neutrales Amid entsteht.

$$\left.\left[\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ H-\end{matrix}\right\} O\right]' \left.\begin{matrix} \\ H_2\end{matrix}\right\} N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ H-\end{matrix}\right\} N$$

Lactamid. Wasser. Lactimid ?).

Aether der Säureamide. Man kann diese erhalten:

1) Indem man die Diäthyläther der nicht amidirten Säuren mit einer alkoholischen Ammoniaklösung behandelt:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} O_2 + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\left[\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O\right]' \left.\begin{matrix} \\ H_2\end{matrix}\right\} N$$

Diäthyllactat. Ammoniak. Alkohol. Lactamethan.

2) Indem man die Anhydride der nicht amidirten Säuren auf ein primäres Monamid einwirken lässt.

$$C_3H_4O''O + \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ C_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Milchsäureanhydrid. Aethylamin. Lactaethylamid.

3) Indem man ein primäres Monamin auf eine einatomige, einfach gechlorte oder gebromte Säure einwirken lässt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO \\ H\end{matrix}\right\} O + 2\left(\left.\begin{matrix}CH_3 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right)' \\ CH_3 \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Chloressigsäure. Methylamin. Methylglycolamid.

$$+ \left.\begin{matrix}CH_3 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N.HCl$$

Chlorwasserstoffsaures Methylamin.

Eigenschaften. Die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellten Verbindungen haben, in derselben Reihe, dieselben empirischen Formeln, sind aber nicht identisch; es ist wenigstens gewiss, dass ein Unterschied zwischen den nach der ersten Methode dargestellten und den nach der zweiten erhaltenen ist.

Während das Lactamethan, welches durch die Einwirkung von Ammoniak auf die dialkoholischen Aether entsteht, sich in Berührung mit Alkalien in Aethyllactat und Ammoniak zersetzt, zerfällt das durch Einwirkung von Aethylamin auf Milchsäureanhydrid dargestellte Lactaethylamid unter den gleichen Bedingungen i[illegible]in und

Lactat. Diese Isomerie lässt sich durch rationelle Formeln verdeutlichen, wenn man annimmt, dass im Lactamethan das Aethyl an die Stelle des typischen Wasserstoffs des Milchsäurerestes getreten ist, während im Lactaethylamid das Aethyl für Wasserstoff im Ammoniak eingetreten ist; wie die folgenden Gleichungen zeigen, lassen sich auf diese Weise genügende Erklärungen für die vorhergegangenen Reaktionen geben.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O\right] \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N \;+\; \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\} O \;=\; \left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ C_2H_5 \\ K\end{matrix}\right\} O_2 \;+\; \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Lactamethan.	Kalium-hydrat.	Kalium-äthyllactat.	Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ H-\end{matrix}\right\} O\right] \\ C_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\} N \;+\; \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\} O \;=\; \left.\begin{matrix}C_3H_4O'' \\ H \\ K\end{matrix}\right\} O_2 \;+\; \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Lactaethyl-amid.	Kalium-hydrat.	Kalium-lactat.	Aethyl-amin.

Die nach der dritten Methode erhaltenen Körper sind wahrscheinlich mit den auf dem zweiten Wege dargestellten identisch. Hierüber lässt sich aber mit Sicherheit nicht entscheiden, da man die beiden Methoden nicht in derselben Reihe zugleich angewandt hat. Das Methylglycolamid liefert beim Erhitzen mit einem Alkali Methylamin, gerade wie das Lactaethylamid Aethylamin liefert. Diese Analogie in der Reaktion scheint die Identität der nach den beiden letzten Methoden dargestellten Verbindungen darzuthun.

Das Methylglycolamid ist mit dem Lactamid isomer; seine Bildung wurde schon früher bei der Zersetzung des Kreatins beobachtet und dasselbe Sarkosin genannt, ohne dass man sich über die Constitution des Sarkosins Rechenschaft gab.

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_4N_2O + C_3H_7NO_2$$

Kreatin.	Wasser.	Harnstoff.	Sarkosin.

Amide der zweiatomigen, zweibasischen Säuren.

Das zweiatomige Radikal dieser Säuren kann im verdoppelten Ammoniaktypus für zwei, vier oder sechs Wasserstoffatome eintreten, es kann auch die Stelle von zwei H im einfachen Ammoniaktypus einnehmen. Es entstehen primäre, sekundäre und tertiäre Diamide,

›wie Monamide mit einem zweiatomigen Radikal; letztere hat man nide genannt.

Weiter kann eine zweiatomige und zweibasische Säure unter 'erlust von OH einen einatomigen Rest liefern, der bei seinem intritt für H, H_2 oder H_3, im einfachen Ammoniaktypus primäre, ›kundäre und tertiäre Monamide liefert.

Monamide. Bei den zweibasischen Säuren sind die beiden ty- ischen Wasserstoffatome stark basisch; unabhängig von dem in der ruppe OH ausgetretenen Atom behält das Zurückbleibende dennoch tets basische Eigenschaften; der einatomige Rest ist in Folge dessen nmer mit sich selbst identisch und es kann, wenn er an die Stelle es Wasserstoffs in Ammoniaks eintritt, nur eine Reihe von Amiden ntstehen, nicht aber zwei Reihen von isomeren Amiden, wie wir das ei den zweiatomigen, einbasischen Säuren gesehen haben.

Man kennt von dieser Reihe nur die primären Amide.

Darstellung. — Erste Methode: Man erhält diese Amide urch vorsichtige Destillation des sauren Ammoniumsalzes.

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = H_2O + \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Ammonium-bioxalat. Wasser. Oxaminsäure.

Zweite Methode: Man erhält sie auch, wenn man Diamide iit einer Alkalimenge zersetzt, welche um die Hälfte geringer ist, ls die, welche zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist.

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ K \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Oxamid. Kaliumhydrat. Ammoniak. Kaliumoxamat.

Dritte Methode: Man kocht eln Imid mit Wasser:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ Ag \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

Silbersuccinimid. Wasser. Silbersuccinamat.

Eigenschaften. 1) Die Monamide dieser Klasse verhalten ich alle wie einatomige Säuren.

2) Da sie sich von dem entsprechenden sauren Ammoniumsalz

nur durch die Elemente eines Moleküls Wasser unterscheiden, gehen sie bei der Behandlung mit wasserabgebenden Mitteln in das saure Ammoniumsalz über.

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C_2O_2'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2O_2'' \\ (NH_4) \\ H\end{matrix}\right\} O_2$$

Oxaminsäure. Wasser. Ammoniumbioxalat.

Ist das in Anwendung gebrachte, wasserabgebende Mittel eine Säure oder ein Alkali, so erhält man statt des sauren Ammoniumsalzes die Zersetzungsprodukte dieses letzteren mit dem angewandten Reagenz.

3) Wasserentziehende Mittel, wie Phosphorsäureanhydrid, entziehen den fraglichen Verbindungen Wasser und wandeln sie in Imide um.

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C_4H_4O_2'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2'' \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Succinaminsäure. Wasser. Succinimid.

4) Salpetrige Säure lässt in der Lösung dieser Amide, unter Austritt eines Wassermoleküls, Stickstoff frei werden, es entsteht die Säure, deren Elemente das Amid enthält.

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C_2O_2'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}NO \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$$

Oxaminsäure. Salpetrige Säure. Wasser. Stickstoff. Oxalsäure.

Nomenklatur. Man benennt die hierher gehörigen Substanzen, indem man in passender Weise an den Stamm der Säure, von der sie sich ableiten lassen, die Bezeichnung „Aminsäure“ anhängt.

Diamide. Von diesen sind bis jetzt nur die primären Diamide bekannt.

Darstellung. — Erste Methode: Man destillirt ein neutrales Ammoniumsalz vorsichtig.

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_2 = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Ammonium-oxalat. Wasser. Oxamid.

Zweite Methode: Man behandelt einen neutralen Aether mit wässrigem Ammoniak, es entsteht ein Diamid und ein Alkohol.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

Diäthylsucciuat. Ammoniak. Succinamid. (Succinyldiamid.) Alkohol.

Dritte Methode: Man lässt das Chlorid eines Säureradikals auf trocknes Ammoniakgas wirken.

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 4\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} NH_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} R'' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

Chlorid eines Säureradikals. Ammoniak. Ammonium-chlorid. Diamid.

Diese drei Methoden sind mit den drei ersten identisch, welche wir bei Gelegenheit der primären, von den einatomigen Säuren abgeleitete Monamide erwähnt haben.

Vierte Methode: Die Verbindungen entstehen auch durch Einwirkungen von Ammoniak auf die Imide.

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} R'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Imid. Ammoniak. Diamid.

Eigenschaften. 1) Die Amide können Wasser absorbiren und in neutrale Ammoniumsalze übergehen.

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Oxamid. Wasser. Neutrales Ammoniumoxalat.

Bedient man sich einer Säure oder eines Alkalis als wasserabgebenden Mittels, so erhält man die Produkte der Zersetzung des Ammoniumsalzes mit diesem Reagenz.

2) Die fraglichen Verbindungen liefern bei der Behandlung mit halb so viel Base, als zu ihrer vollständigen Zersetzung nöthig sein würde, Ammoniak und das Alkalisalz eines Säureamids.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_2O_2'' \\ K\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$$

Oxamid. Kalium-hydrat. Kalium-oxamat. Ammoniak.

3) Höchst wahrscheinlich verlieren diese Amide bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln zwei Moleküle Wasser und gehen in Nitrile über, welche isomer oder identisch sind mit den Dicyanwasserstoffäthern der um zwei Glieder in der Reihe niedriger stehenden Glycole; denn man erhält, wie bereits bemerkt, bei der Behandlung der Dicyanhydrine der Glycole mit Alkalien die zweiatomigen, zweibasischen Säuren, die in der Reihe um zwei Glieder höher stehen, als die Glycole, mit deren Dicyanhydrinen man den Versuch angestellt hat. Es muss bemerkt werden, dass die direkte Wasserentziehung der Diamide noch nicht ausgeführt worden ist.

4) Für sich erhitzt, gehen die Diamide unter Verlust von Ammoniak in Imide über.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2'' \\ H\end{matrix}\right\}N$$

Succinamid. (Succinyldiamid.) Ammoniak. Succinimid.

5) Salpetrige Säure bildet die Säure, von der das Amid stammt, zurück. Zu gleicher Zeit entsteht Wasser und Stickstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}NO \\ H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\right\}\right)$$

Succinamid. (Succinyldiamid.) Salpetrige Säure. Bernsteinsäure. Stickstoff.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Wasser.

Imide. — Darstelung. — Erste Methode: Man erhält die Imide bei der Zersetzung der Diamide in der Hitze (s. oben 4).

Zweite Methode: Man stellt sie auch dar, indem man den Säureamiden Wasser entzieht.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\}O\right)' \\ H_2\end{matrix}\right\}N = H_2O + \left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\}N$$

Säureamid. Wasser. Imid.

Dritte Methode: Die Imide entstehen auch bei Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid einer zweiatomigen, zweibasischen Säure.

$$C_4H_4O_2.O + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2''\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O$$

Bernsteinsäure-anhydrid. Ammoniak. Succinimid. Wasser.

Eigenschaften. 1) Die Imide verhalten sich immer wie einbasische Säuren.

2) Bei der Behandlung mit wasserabgebenden Mitteln liefern die Imide dieselben Produkte wie die Säureamide, absorbiren aber hierbei doppelt so viel Wasser, wie die letzteren.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}R''\\NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Säureamid. Wasser. Saures Ammoniumsalz.

$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = \left.\begin{matrix}R''\\NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Imid. Wasser. Saures Ammoniumsalz.

3) Wahrscheinlich absorbiren die Imide unter günstigen Bedingungen Ammoniak und gehen in Diamide über.

$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N + NH_3 = \left.\begin{matrix}R''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Imid. Ammoniak. Diamid.*)

Amide mit Alkoholradikalen. Wendet man bei der Darstellung der Diamide anstatt des einfachen Ammoniaks ein zusammengesetztes Ammoniak an, so erhält man Amide mit Alkoholradikalen.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}C_2O^{2''}\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Aethyloxalat. Aethylamin. Diäthyloxamid. Alkohol.

Ebenso bilden sich, wenn man bei der Darstellung der Säuremonamide anstatt Ammoniak primäre Monamine benutzt, Säuremonamide mit Alkoholradikalen.

*) Die Imide entstehen aus den Säureamiden durch Austritt von Wasser, gerade wie die Nitrile aus den neutralen Amiden. Die Nitrile fixiren nascirenden Wasserstoff. Ein analoger Versuch, von Naquet und Oppenheim, mit den Amiden angestellt, hat ergeben, dass letztere keinen nascirenden Wasserstoff fixiren.

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ (C_2H_5)H_3N \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad - \quad H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Saures Aethylammoniumsalz. — Wasser. — Saures Aethylmonamid.

Lässt man trocknes Ammoniakgas auf einen dialkoholischen Aether einwirken, so erhält man Verbindungen von derselben Zusammensetzung wie die letztere, die aber neutral sind

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad + \quad NH_3 \quad = \quad \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Aethyloxalat. — Ammoniak. — Oxamethan. — Alkohol.

Letztere Verbindungen zerfallen durch Alkalien in Alkalisalze, Ammoniak und Alkohol.

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad + \quad 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \quad = \quad \left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Oxamethan. — Kaliumhydrat. — Kaliumoxalat. — Alkohol.

$$+ \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Ammoniak.

Ihre Isomeren dagegen, die man aus den zusammengesetzten Ammoniaken erhält, gehen bei der Behandlung mit Alkalien in ein zusammengesetztes Ammoniak, Wasser und Alkalisalz über.

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \quad + \quad 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \quad = \quad \left.\begin{matrix} R'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Saures Aethylmonamid. — Kaliumhydrat. — Neutrales Kaliumsalz. — Wasser.

$$+ \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Aethylamin.

Die rationellen Formeln, die wir zur Verdeutlichung dieser Isomerien gebraucht haben, erklären den Unterschied in ihren Eigenschaften, denn bei den einen zeigen sie, dass das Alkoholradikal für

den typischen Wasserstoff des Säurerestes $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O$ eingetreten und dieser desshalb neutralisirt worden ist, während in dem anderen Fall das Alkoholradikal die Stelle eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks eingenommen hat.

Die Körper, welche, an Stelle des typischen Wasserstoffs des Säurerestes, das Radikal Aethyl enthalten, nennt man Amethane.

Amide, die von Säuren abgeleitet sind, welche eine die Zahl Zwei übertreffende Atomigkeit haben.

Die dreiatomigen Säuren können durch successiven Austritt von HO die Bildung von ein-, zwei- oder dreiatomigen Resten veranlassen; treten diese Reste in die einfachen oder condensirten Typen

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N, \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$$

ein, so würdenprimäre, sekundäre und tertiäre Monamide, Diamide und Triamide entstehen. Durch eine analoge Schlussfolgerung kann man schliessen, dass die vieratomigen Säuren Monamide, Diamide, Triamide und Tetramide liefern etc.

Wenn die Basicität der mehratomigen Säuren gleich ihrer Atomigkeit ist, so können bei den verschiedenen Resten keine Fälle von Isomerie vorkommen. Ebensowenig ist dieses bei den mit ihnen zusammenhängenden Amiden der Fall. Die Basicität eines beliebigen Restes ist dann gleich der Basicität der Säure, von der er sich ableitet, weniger so viel Mal OH, als ausgetreten sind. Hieraus folgt, dass das am meisten condensirte Amid, nämlich dasjenige, welches das Säureradikal enthält, neutral sein muss, während die andern sauer sind und so viel Basicitäten darbieten, als die Reste, welche zur ihrer Bildung dienen. Wenn demnach das condensirte Amid neutral ist, muss das um einen Grad weniger condensirte einbasisch, das um zwei Grade weniger condensirte zweibasisch etc. sein.

Besitzen die mehratomigen Säuren eine Basicität, die geringer ist als ihre Atomigkeit, so kann jeder Rest, mit Ausnahme des Radikals, welches keinen typischen Wasserstoff enthält, durch Austritt einer Gruppe OH, welche ein positives Wasserstoffatom enthält oder einer Gruppe OH mit einem negativen Wasserstoffatom, gebildet werden. Bei solchen Resten kommen demnach Fälle von Isomerie vor, welche

sich folgerecht bei den von ihnen abgeleiteten Amiden wiederfinden.

Nehmen wir als Beispiel, erstens den Fall einer dreiatomigen, einbasischen, zweitens den einer dreiatomigen, zweibasischen Säure. Die allgemeine Formel einer dreiatomigen, einbasischen Säure sei $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H+ \\ H-H- \end{matrix}\right\} O_3\right)$, dann lassen sich aus dieser folgende Reste ableiten:

α) $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H-H- \end{matrix}\right\} O_2\right)'$ einatomig und neutral, welcher neutrale Amide liefern würde.

β) $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H+ \\ H- \end{matrix}\right\} O_2\right)'$ einatomig und einbasisch, welcher saure, einbasische Amide liefern würde.

γ) $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H- \end{matrix}\right\} O\right)''$ zweiatomig und neutral, aus welchem neutrale Diamide entstehen würden.

δ) $\left(\left.\begin{matrix} R'' \\ H+ \end{matrix}\right\} O\right)''$ zweiatomig und einbasisch, der einbasische Diamide liefert.

ε) R''' dreiatomig und neutral, aus dem neutrale Triamide entstehen.

Es sei ferner die allgemeine Formel einer dreiatomigen und zweibasischen Säure $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H+H+ \\ H- \end{matrix}\right\} O_3\right)$, so werden wir sehen, dass aus dieser Säure die folgenden Reste entstehen:

α) $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H+H+ \end{matrix}\right\} O_2\right)'$ einatomig als Radikal und zweiatomig als Säure, aus welchem zweibasische Monamide entstehen können.

β) $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H+ \\ H- \end{matrix}\right\} O_2\right)'$ einatomig als Radikal und einbasisch als Säure, liefert einbasische Säuremonamide.

γ) $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H+ \end{matrix}\right\} O\right)''$ zweiatomig als Radikal, einbasisch als Säure, welcher einbasische Diamide liefern wird.

δ) $\left(\left.\begin{matrix} R''' \\ H- \end{matrix}\right\} O\right)''$ zweiatomig und neutral, der die Bildung neutraler Diamide veranlasst.

ε) R''' dreiatomig und neutral, liefert neutrale Triamide.

Stellt man die vier-, fünf- und sechsatomigen Säuren durch ent-

sprechende allgemeine Formeln dar, und betrachtet auch bei diesen letzteren alle Verbindungen, die man durch Austritt von OH erhalten kann, so findet man ohne Schwierigkeit alle isomeren oder nicht isomeren Amide, die aus denselben entstehen können.

Die erwähnten Betrachtungen gehören zum grossen Theil der Theorie an, denn man kennt in Wirklichkeit nur wenig Amide, welche sich von Säuren von einer, die Zahl Zwei übertreffenden, Atomigkeit ableiten lassen.

Es sind folgende:

1) Das neutrale Malodiamid (Malamid):

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2{}''' \\ H- \end{matrix}\right\} O\right)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

2) Das saure Malodiamid, auch Asparagin genannt, welches in vielen Pflanzen, im Spargelsaft, in der Süssholzwurzel, Alteawurzel, der Belladonna, in den Keimen der Wicken, Erbsen und Bohnen vorkommt:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2{}''' \\ H+ \end{matrix}\right\} O\right)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

3) Das saure, zweibasische Malomonamid, die Asparaginsäure, welche durch Einwirkung von Basen auf Asparagin entsteht und sich auch durch Wasseraufnahme aus dem Fumarimid bildet, wenn man dieses mit Chlorwasserstoffsäure kocht:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2{}''' \\ H+H+ \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$$

4) Die Tartraminsäure oder das saure, einbasische Tartromonamid:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2{}^{IV} \\ H-_2 \\ H+ \end{matrix}\right\} O_3\right)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$$

5) Das Tartramid oder neutrale Tartrodiamid:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2{}^{IV} \\ H-_2 \end{matrix}\right\} O_2\right)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

6) Die Phenylcitrodiaminsäure, Citrodiphenyldiamid, Citrobianilsäure, welches sauer und einbasisch ist:

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C_6H_4O_3^{IV}\\ H-H^+\end{array}\right\}O_2\right)''\\ (C_6H_5)_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2$$

7) Das Phenylcitramid, Citranilid, neutrales Citrotriphenyltriamid:

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C_6H_4O_3^{IV}\\ H-\end{array}\right\}O\right)'''\\ (C_6H_5)_3\\ H_3\end{array}\right\}N_3$$

8) Das neutrale Citramid:

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C_6H_4O_3^{IV}\\ H-\end{array}\right\}O\right)'''\\ H_3\\ H_3\end{array}\right\}N_3$$

Ausserdem kennt man zwei von der Citronensäure abgeleitete Imide.

Das Phenylmonimid, welches einbasisch ist und Phenylcitraminsäure oder Citromonamilsäure heisst:

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C_6H_4O_3\\ H-H^+\end{array}\right\}O_2\right)''\\ C_6H_5\end{array}\right\}N$$

Das neutrale Phenyldiamid, Citrobianil, Phenylcitrimid:

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C_6H_4O_3\\ H-\end{array}\right\}O\right)'''\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{array}\right\}N_2$$

Ferner kennt man noch mehrere Amide der mehratomigen Säuren, wie z. B. der Meconsäure, der Comensäure etc. Da aber die Atomigkeit dieser Säuren noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist, kann man augenblicklich für diese Körper keine zufriedenstellende, rationelle Formel aufstellen.

Phenole.

Phenole im Allgemeinen nennt man Körper, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Alkohole der aromatischen Reihe oder der weniger wasserstoffreicheren Reihen, die aber von letzteren durch Verschiedenheit in ihren Eigenschaften unterschieden sind. Es giebt Phenole von verschiedener Atomigkeit.

Bildung der Phenole. Nur das gewöhnliche Phenol C_6H_6O ist auf synthetischem Wege dargestellt worden; es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Anilin. (Phenylamin.) — Salpetrige Säure. — Stickstoff. — Wasser. — Phenol.

Alle anderen sind Produkte, welche durch Einwirkung der Hitze nach mehr oder weniger regelmässigen Gesetzen aus anderen organischen Verbindungen entstehen, oder durch Spaltungen mancher, natürlich vorkommender Substanzen erhalten werden.

$$C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_6O_3$$

Gallussäure. — Kohlensäureanhydrid. — Pyrogallol.

$$C_{20}O_{22}O_{10} + 2H_2O = C_4H_{10}O_4 + 2CO_2 + 2C_7H_8O_2$$

Erythrin. — Wasser. — Erythrit. — Kohlensäureanhydrid. — Orcin (zweiat. Phenol.)

Eigenschaften. Das gewöhnliche Phenol C_6H_6O ist das einzig genau untersuchte und auf dieses beziehen sich die im folgenden aufgezählten Eigenschaften; wahrscheinlich sind diese aber auch auf die anderen Phenole ausdehnbar.

1) Das Phenol tauscht in Gegenwart von Basen, gerade wie die Säuren, ein Wasserstoffatom gegen Alkalimetall aus. Diese Verbindungen sind wenig beständig. Eine einfache Destillation mit Wasser veranlasst schon ihre Spaltung in Phenol und freie Basen.

Wirkt Kohlensäureanhydrid auf die Metallderivate der Phenole ein, so verbindet es sich mit denselben direkt und wandelt sie in Alkalisalze von Säuren einer höheren Reihe um. Die Metallderivate der eigentlichen Alkohole und deren Salze haben diese Eigenschaften nicht.

2) Die Ammoniakverbindung des Phenols kann unter Wasserverlust in eine Base, das Anilin, übergehen.

3) Lässt man Jodwasserstoffäther auf Kaliumphenat einwirken, so entstehen wirkliche, gemischte Aether, welche das Radikal des Phenols und das Radikal eines Alkohols enthalten.

$$\underset{\text{Kaliumphenat.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aethyljodid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aethylphenat.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumjodid.}}{\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}}$$

Dieselben Körper können sich auch in anderer Weise bilden. Die Salicylsäure $C_7H_6O_3$ zersetzt sich mit Baryt in Kohlensäureanhydrid und Phenol. Lässt man bei dieser Reaktion Methylsalicylat an Stelle der Salicylsäure einwirken, so bildet sich anstatt des Phenols Methylphenat.

$$\underset{\text{Methylsalicylat.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_4O''\\CH_3.H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Baryt.}}{BaO} = \underset{\text{Bariumcarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Methylphenat.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O}$$

Durch direkte Einwirkung von Phenol auf die Alkohole bilden sich derartige Aether niemals.

Diese Aether sind von denjenigen, welche nur Alkoholradikale oder denjenigen, welche Säureradikale enthalten, specifisch verschieden. Während die beiden letzteren Klassen von Aethern, in Berührung mit Schwefel- oder Salpetersäure, sich spalten und Derivate liefern, welche den Substanzen, aus welchen sie entstanden sind, entsprechen, wirken die Aether des Phenols auf Schwefelsäure und Salpetersäure so ein, dass sie nur eine Art von Derivaten liefern, welche der analog ist, die das Phenol selbst bei gleicher Behandlung ergeben würde.

$$\underset{\text{Methylphenat.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{\left.\begin{matrix}NO_2'\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Methylnitrophenat.}}{C_7H_7(NO_2)O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

4) Die Phenole verbinden sich nicht direkt mit Säuren. Bei der Behandlung mit Säurechloriden dagegen, liefern sie Verbindungen, die man sich durch die Substitution eines Säureradikals für Wasserstoff im Phenol entstanden denken kann.

Diese Körper, die in ihrer Zusammensetzung entweder den zusammengesetzten Aethern oder den gemischten Anhydriden analog sind, haben dennoch grosse Verschiedenheiten von diesen beiden Klassen von Körpern. Von den gemischten Anhydriden unterschei-

den sie sich dadurch, dass sie durch Wasser nicht zersetzt werden. Ihre Unterscheidung von den zusammengesetzten Aethern liegt darin, dass Salpetersäure auf mehrere dieser Körper, besonders das Phosphorsäurephenol, direkt einwirkt und dass sie mit Basen gerade wie das Phenol selbst, doppelte Zersetzungen eingehen und nicht, wie die zusammengesetzten Aether, neutral sind.

5) Das Phenol oxydirt sich nur schwierig; seine Oxydation geht ohne Wasserstoffverlust, unter Bildung eines dem Phenol analogen Produktes vor sich.

Diese charakteristische Eigenschaft unterscheidet das Phenol von den Alkoholen, welche in diesem Falle unter Wasserstoffverlust zunächst einen Aldehyd liefern, welcher durch weitere Sauerstoffaufnahme in eine Säure übergeht.

6) Chlor liefert mit dem Phenol Substitutionsprodukte, ohne Eliminirung von Wasserstoff. Die Alkohole dagegen verlieren stets zwei Atome Wasserstoff, an deren Stelle kein Chlor eintritt.

7) Behandelt man Phenole mit Salpetersäure, so tritt das Radikal Nitril (NO_2) an die Stelle von einem, zwei oder drei Wasserstoffatomen. Die so gebildeten Verbindungen können sich, gerade wie das Phenol, durch doppelte Zersetzung mit Basen verbinden und bilden, mit wasserabgebenden Mitteln behandelt, nicht die Körper zurück, aus welchen sie entstanden sind. Die Alkohole tauschen nur einmal H gegen NO_2 aus. Das Produkt ist ein vollständig neutraler, zusammengesetzter Aether, der unter Wasseraufnahme in die beiden Verbindungen übergehen kann, aus welchen es entstanden ist.

Die Phenole sind demnach Verbindungen, die, bei der Zusammensetzung der Alkohole und gewissen Säureeigenschaften, von diesen beiden Körperklassen durchaus verschieden sind und eine für sich abgeschlossene Gruppe bilden.

Den vielatomigen Phenolen scheinen sich eine grosse Zahl von färbenden Principien anzuschliessen, die entweder selbst Phenole zu sein scheinen oder von diesen durch Oxydation und Fixirung von Ammoniak sich ableiten lassen.

$$\underset{\text{Orcin. (zweiat. Phenol.)}}{2C_7H_8O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2NH_3} = \underset{\text{Orceïn.}}{2C_7H_7NO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{4H_2O}$$

Constitution der Phenole.

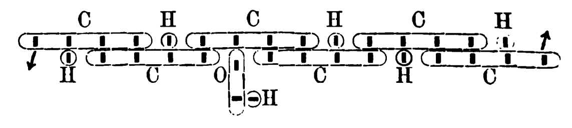
Die Phenole sind keine wirklichen Alkohole, dies geht klar aus ihren Eigenschaften hervor und ist besonders hervorgetreten, seitdem man in mehreren Reihen, wie z. B. in der Benzoësäure- und in der Cuminsäurereihe die Phenole zugleich mit den ihnen isomeren Alkoholen kennen gelernt hat.

In der ersten dieser beiden Reihen kennt man in der That das Cresylphenol und den Benzylalkohol, die beide die Zusammensetzung C_7H_8O haben, in der zweiten Reihe ist das Thymol $C_{10}H_{14}O$ mit dem Cuminalkohol isomer.

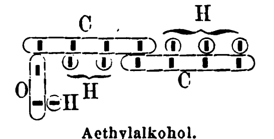
Der Unterschied der Phenole von den Alkoholen ist durch Kekulé in einer Theorie ausgedrückt worden, welche sich mit den Thatsachen in Uebereinstimmung bringen lässt und die von diesen Isomerien Rechenschaft giebt.

Wie bereits erwähnt, ist das Benzol nach Kekulé durch die Vereinigung von sechs Kohlenstoffatomen zu einer geschlossenen Kette gebildet, in welcher jedes Kohlenstoffatom drei Affinitäten verliert, während nur die vierte zur Vereinigung mit Wasserstoff frei bleibt. Da die Gruppirung der Atome bei diesem Kohlenwasserstoff eine andere ist, als bei den zu der Reihe C_nH_{2n+2} gehörigen Körpern, so ist klar, dass man auch bei der Substitution von OH für H eine Alkoholart erhalten muss, die von den gewöhnlichen Alkoholen verschieden ist.

In folgenden Figuren soll der vom Benzol abgeleitete Alkohol (Phenol) und der Aethylalkohol dargestellt werden.



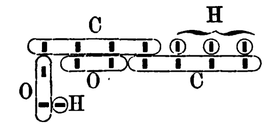
Phenol.



Aethylalkohol.

Man wird sogleich einen grossen Unterschied in der Constitution dieser beiden Körper bemerken.

Im Aethylalkohol ist, wie bei allen Alkoholen, das Hydroxyl OH mit einem Kohlenstoffatom verbunden, dessen beide anderen Affinitäten durch Wasserstoff gesättigt sind. Hieraus ergiebt sich, dass an die Stelle dieses Wasserstoffs Sauerstoff eintreten kann, wodurch die Verbindung elektro-negativ wird, d. h. der Alkohol in eine Säure übergeht, wie es die folgende Figur zeigt.

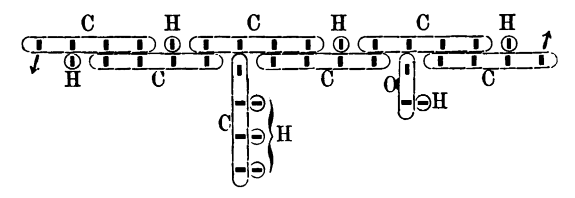


Essigsäure.

Im Phenol dagegen ist das Hydroxyl mit einem Kohlenstoffatom vereinigt, dessen sämmtliche anderen Attractionscentern durch Kohlenstoff gesättigt sind. Man kann demnach nicht H_2 in der Nachbarschaft der Gruppe OH durch O ersetzen, d. h. das Phenol in eine Säure umwandeln.

Bei der Annahme einer derartigen Constitution des Phenols wird ersichtlich, warum dieser Körper keine Isomerien haben kann, was in der That auch nicht der Fall ist. Seine Homologen dagegen haben solche, welche wirkliche Alkohole sind.

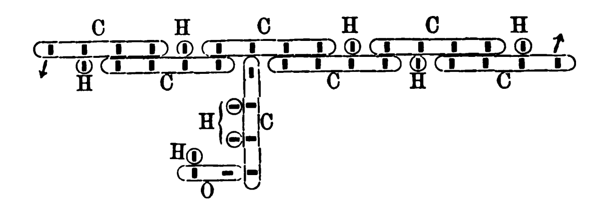
Da ferner das Toluol, das Xylol etc. Benzol darstellen, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradikale vertreten sind, so leiten sich auch die Homologen des Phenols von dem letzteren durch Substitution von Alkoholradikalen für Wasserstoff ab und ist beispielsweise das Cresylphenol methylirtes Phenol.



Nach dieser Figur ersieht man, dass das Cresylphenol aus dem Toluol durch Substitution von OH für H in der Hauptkette entsteht

und dass dieses Hydroxyl demnach denselben Bedingungen unterworfen ist, wie in dem gewöhnlichen Phenol, daher auch dieselben Eigenschaften hat.

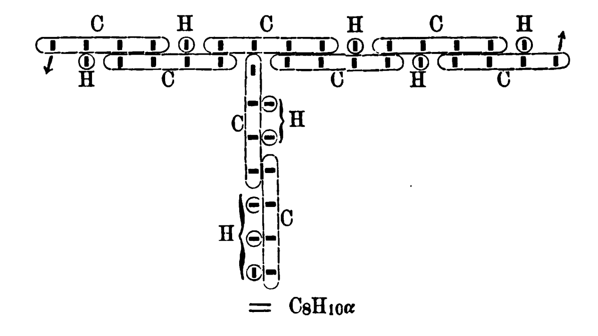
Nehmen wir jetzt an, dass das Hydroxyl an die Stelle des Wasserstoffs im Methyl getreten ist, welches nach unserer Figur eine Seitenkette bildet.

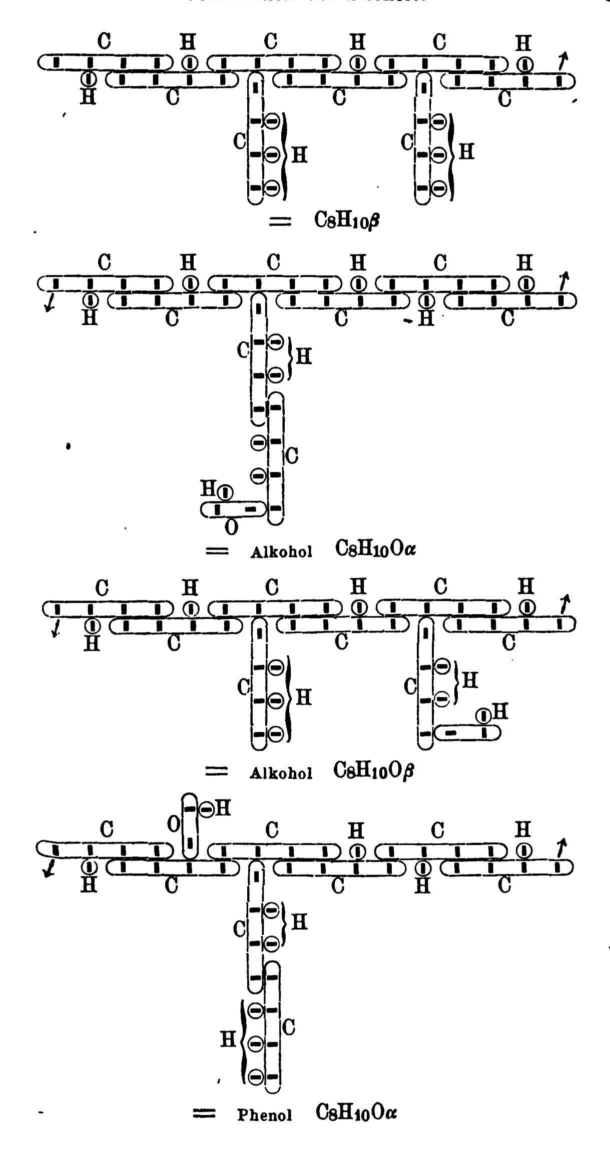


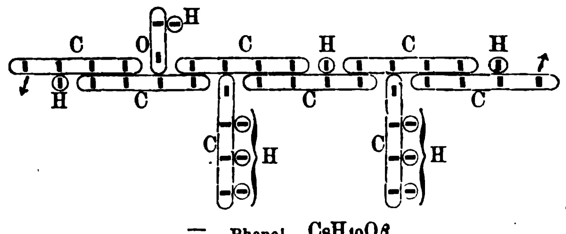
Dasselbe Kohlenstoffatom, welches mit diesem Hydroxyl vereinigt ist, ist auch mit zwei H verbunden, an deren Stelle folglich auch O unter Bildung einer Säure eintreten kann. Eine Verbindung von dieser Constitution muss hiernach in ihren Eigenschaften mit denen der eigentlichen Alkohole analog sein, was in der That auch der Fall ist.

Wenn man höher in der aromatischen Reihe hinauf geht, muss man für ein und dasselbe Glied dieser Reihe mehrere Phenole und mehrere isomere Alkohole annehmen, da sich alle von mehreren, gleichfalls isomeren Kohlenwasserstoffen ableiten.

So haben wir beispielsweise gesehen, dass es zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel C_8H_{10} giebt. Jeder dieser Kohlenwasserstoffe kann einen Alkohol und ein Phenol liefern.



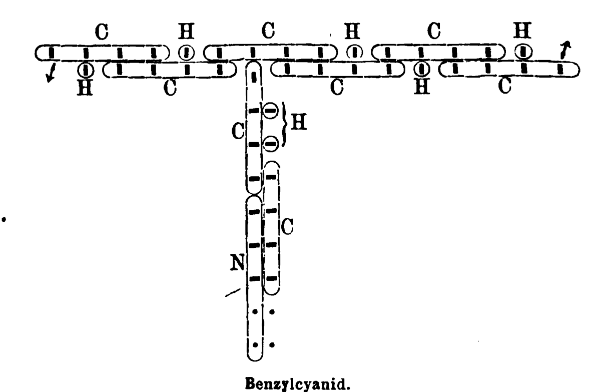

= C8H10β
= Alkohol C8H10Oα
= Alkohol C8H10Oβ
= Phenol C8H10Oα



Jedem dem Benzol homologen Kohlenwasserstoff entspricht demnach ein Phenol und ein Alkohol und diese beiden Körper sind insofern verschieden, als der Alkohol durch Substitution von OH für H in der Seitenkette oder einer der Seitenketten entsteht, während man sich das Phenol durch Substitution von OH für H in der Hauptkette entstanden, denken kann.

Bei Betrachtung der Darstellungsmethoden der einatomigen Säuren wurde erwähnt, dass die Cyanide der aromatischen Alkoholradikale unter Wasseraufnahme in Säuren übergehen, die mit der Benzoësäure und ihren Homologen isomer sind. Wahrscheinlich werden die Cyanide der Phenolradikale unter Wasseraufnahme die wahren Homologen der Benzoësäure liefern.

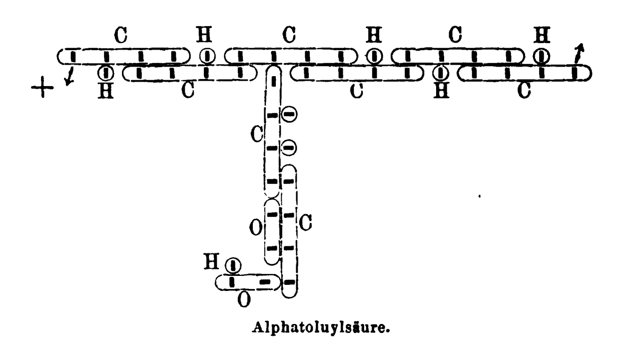
Die folgenden Figuren verdeutlichen in der That, dass bei der Einwirkung des Wassers auf Benzylcyanid und auf Cresylcyanid zwei isomere Säuren entstehen müssen.



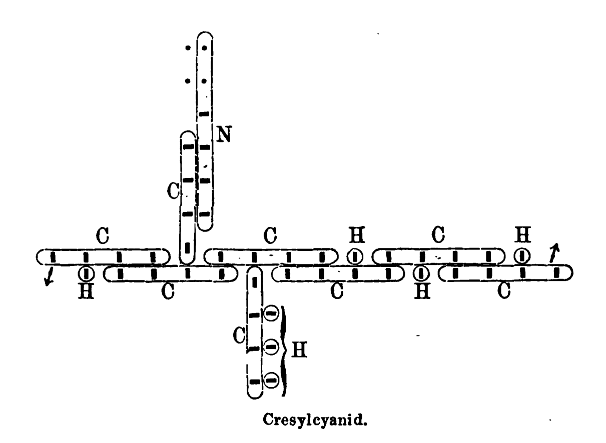
Benzylcyanid.

+ 2(H H O) = H N

Wasser. Ammoniak.



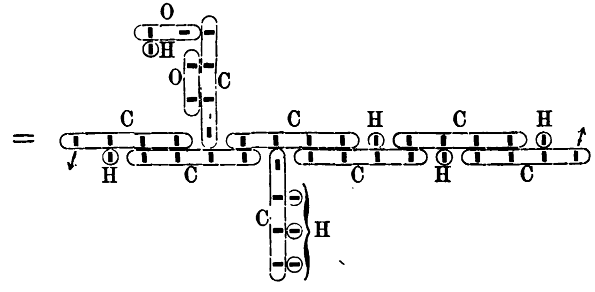
Alphatoluylsäure.



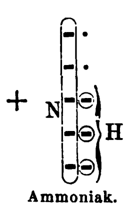
Cresylcyanid.

+ 2(H H O)

Wasser.



Noad's Toluylsäure.



Ammoniak.

Die erwähnte Benzoltheorie lässt manche Thatsachen unerklärt, z. B. die Verbindungen des Benzols mit Cl_6 oder Br_6. Es ist aber bis jetzt dennoch die einzige Theorie, welche eine Erklärung der zahlreichen in der aromatischen Reihe beobachteten Isomerien zulässt. Auch ist die erwähnte Verbindung des Benzols mit Chlor oder Brom kein stichhaltiger Beweis gegen dieselbe, da es wohl möglich ist, dass die Anordnung der Atome im Benzol durch Chlor oder Brom modificirt wird.

Aufzählung der bekannten Phenole. — 1) Einatomige Phenole. Das gewöhnliche Phenol, das man aus dem Steinkohlentheeröl darstellt C_6H_6O.

Das Cresylphenol, Cresylol, ein Produkt aus dem Creosot C_7H_8O.

Das Phorol, durch Destillation der Phlorentinsäure mit Kalk erhalten $C_9H_{12}O$.

Das Thymol, welches im Thymianöl, Monardöl und im Oele von Sptychotis ajovan vorkommt $C_{10}H_{14}O$.

2) Zweiatomige Phenole. Das Brenzcatachin $C_6H_6O_2$, erhalten bei der trocknen Destillation der Catechusäure.

Das Guajacol, welches man durch Destillation des Guajacharzes erhält und das Orcin, das durch Zersetzung eines unter dem Namen Erythrin bekannten Erythrides entsteht. Beide Phenole haben die Formel $C_7H_8O_2$.

Das Veratrol $C_8H_{10}O_2$, durch Destillation der in den Pflanzen des Genus Veratrum enthaltenen Veratrinsäure erhalten.

3) Dreiatomige Säuren. Das Pyrogallol (Pyrogallussäure), welches man durch trockene Destillation der Gallussäure, des Frangulins und des Phoroglucins $C_6H_6O_3$ erhält.

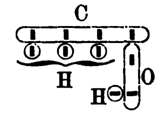
Vielleicht muss man auch hier das Hämatin, das färbende Princip des Campecheholzes, anführen, dessen Formel $C_{16}H_{14}O_6$ es als ein sechsatomiges Phenol auffassen lässt; dann vielleicht auch das Oenolin, der Farbstoff des Weines, dessen Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_5$, es als ein fünfatomiges Phenol hinstellt.

Allgemeine Betrachtungen über Atomigkeit und Basicität.

Wie bereits bemerkt, wird die Atomigkeit eines Moleküls durch die Zahl der in ihm enthaltenen typischen Wasserstoffatome, d. h. des Wasserstoffs, der leicht durch andere Radikale ersetzbar ist, ausgedrückt, während die Basicität die Zahl der Wasserstoffatome ausdrückt, an deren Stelle, durch doppelte Zersetzung vermittelst Basen, Alkalimetalle eintreten können.

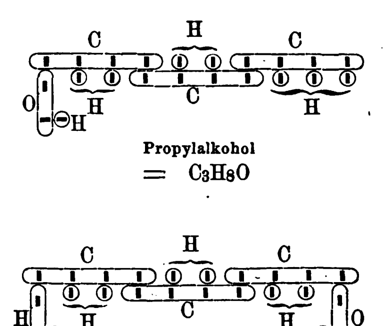
Kekulé hat eine Erklärung für die Eigenschaften des typischen und des basischen Wasserstoffs gegeben, die wir in Folgendem erwähnen:

In den Kohlenwasserstoffen ist aller Wasserstoff direkt mit dem Kohlenstoff verbunden, es kann aber auch ein Wasserstoffatom austreten und ein Sauerstoffatom seinen Platz einnehmen; da aber der Sauerstoff zweiatomig ist, ist er, nachdem er sich durch eine Affinität mit dem Kohlenstoff vereinigt hat, nicht gesättigt und verbindet sich deshalb mit der andern Affinität mit einem Wasserstoffatom.



Diese Figur stellt das so gebildete sauerstoffhaltige Molekül dar. Man sieht, dass in demselben drei Wasserstoffatome direkt mit dem Kohlenstoff verbunden sind, während der vierte Wasserstoff nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff vereinigt ist; letzterer ist der typische Wasserstoff. Der Sauerstoff, der als Band zwischen einem Kohlenstoff- und einem Wasserstoffatom dient, ist, wenn auch wenig passend, Additionssauerstoff genannt worden. Wenn die Theorie von Kekulé genau ist, so muss jedes Atom Additionssauerstoff ein Atom Wasserstoff zu einem typischen machen, so dass die Atomigkeit eines Moleküls stets gleich der Zahl der in ihm enthaltenen Atome von Additionssauerstoff ist.

Der durch die erwähnte Veränderung zu typischen Wasserstoff gemachten Wasserstoff ist alkoholischer Wasserstoff und die Körper, von denen er einen Theil ausmacht, sind Alkohole. Die folgenden Figuren stellen die Zusammensetzung des Propylalkohols und des Propylglycols dar.



Propylalkohol
$= C_3H_8O$

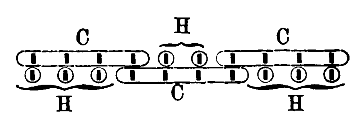
Propylglycol
$= C_3H_8O_2$

Um den typischen Wasserstoff in basischen zu verwandeln, muss in seiner nächsten Nachbarschaft ein zweites Sauerstoffatom für zwei

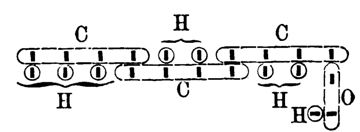
Wasserstoffe eintreten. Hiernach wird klar, dass, wenn in einem mehratomigen Alkohol die Substitution nur in der Nachbarschaft eines typischen Wasserstoffs und nicht in der Nähe der andern vor sich geht, derjenige basisch wird, in dessen Nähe die Substitution stattgefunden hat. Allgemein folgt dann, dass man zur Verwandlung sämmtlicher typischer Wasserstoffe in basische Wasserstoffatome so viel Atome von Substitutionssauerstoff einführen muss, als Atome von Additionssauerstoff vorhanden sind.

Führt man eine geringere Menge von Substitutionssauerstoff in das Molekül ein, so wird die Zahl der basisch gewordenen Wasserstoffe stets gleich der Zahl der substituirten Sauerstoffatome sein. Hieraus erklärt sich, warum ein mehratomiger Alkohol mehrere Säuren liefern kann, welche alle eine der seinen gleiche Atomigkeit besitzen, deren Basicität aber mit der Menge des in ihnen enthaltenen Substitutionssauerstoffs wechselt.

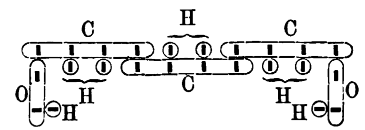
In folgenden Figuren ist die Constitution des Propylwasserstoffs, des Propylalkohols, des Propylglycols, der Propionsäure, der Milchsäure und der Malonsäure versinnbildlicht. Der basische Sauerstoff ist durch das Zeichen +, der typische durch das Zeichen — angedeutet.



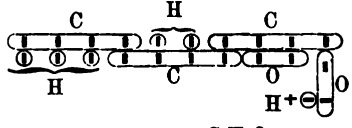
Propylwasserstoff C_3H_8



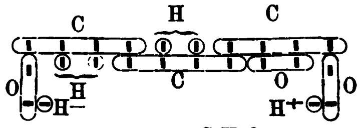
Propylalkohol C_3H_8O



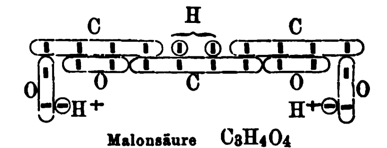
Propylglycol $C_3H_8O_2$



Propionsäure $C_3H_6O_2$



Milchsäure $C_3H_6O_3$



Malonsäure $C_3H_4O_4$

Hieraus ersieht man, dass die Milchsäure zweiatomig und einbasisch, die Malonsäure dagegen zweiatomig und zweibasisch sein muss.

Es wird ferner auch klar, dass, je nachdem man der Milchsäure die Gruppe OH^+ oder OH^- entzieht, einatomige neutrale oder einatomige saure Reste entstehen müssen.

$$= C_3H_4O'' \begin{cases} OH^- \\ \cdot \end{cases}$$

Einatomiger, neutraler Rest der Milchsäure.

$$= C_3H_4O'' \begin{cases} \cdot \\ OH^+ \end{cases}$$

Einatomiger, saurer Rest der Milchsäure.

Die Kekulé'sche Theorie trifft für alle Fälle, mit Ausnahme desjenigen der Kohlensäure, ein.

Die Kohlensäure existirt nicht, wohl aber giebt es Bicarbonate und müsste hiernach erstere Säure, wenn sie bestände, zweibasisch sein. Ausserdem kennt man die zweibasische Sulfocarbonsäure $\left.\begin{matrix}CS''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ was auf dasselbe herauskommt. Da nun die Kohlensäure als das erste Glied der Reihe betrachtet werden muss, zu der die Milchsäure gehört, so müsste sie scheinbar, wie ihre Homologen, nur einbasisch sein, indem sie, wie diese, nur ein einziges Atom Substitutionssauerstoff enthält.

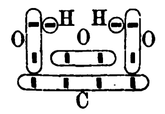
Die Anomalie der Kohlensäure lässt sich erklären, ohne die Theorie umzustossen. Wenn der Methylwasserstoff $CH_4 =$ H, C ist, so wird der Methylalkohol

$$C\left\{\begin{matrix}OH\\H\\H\\H\end{matrix}\right. = \quad = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$$

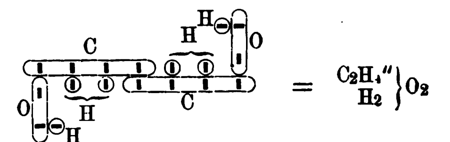
sein und der Methylglycol

$$C\left\{\begin{matrix}OH\\H\\H\\OH\end{matrix}\right. = \quad = \left.\begin{matrix}CH_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Es ist klar, dass der Methylglycol, der nur zwei nicht typische Wasserstoffatome enthält, nur zwei H gegen O, nicht aber vier H gegen O_2 austauschen kann. Diese Substitution wird durch folgende Figur graphisch dargestellt.



Wie man aus dieser Figur ersieht, enthält der Methylglycol nur zwei nicht typische Wasserstoffatome. Die Substitution von Sauerstoff für diese beiden Atome liefert folglich ein Molekül, dessen beide typische Wasserstoffe das Atom Substitutionssauerstoff in ihrer Nähe haben und folglich basisch sind. Bei einem Alkohol, welches mehr als ein Kohlenstoffatom und folglich auch mehr als zwei nicht typische Wasserstoffatome enthält, kann dasselbe nicht mehr stattfinden, denn in diesem Falle würde eine der Gruppen OH nothwendigerweise vom Substitutionssauerstoff getrennt sein und folglich typischen, nicht basischen Wasserstoff enthalten, wie dieses die folgenden Figuren ersichtlich machen.



Gewöhnlicher Glycol.

$$= \left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Glycolsäure.

Die Gruppe OH, welche den mit dem Buchstaben α bezeichneten Wasserstoff enthält, berührt das Atom Substitutionssauerstoff, während die Gruppe, welche den Wasserstoff β enthält, davon entfernt ist.

Aldehyde.

Mit dem Namen Aldehyde bezeichnet man Körper, die in der Mitte stehen zwischen den Alkoholen, von denen sie sich durch Wasserstoffaustritt ableiten lassen, und den Säuren, von denen sie durch einen Mindergehalt an Sauerstoff unterschieden sind.

Um sich von der Bildung der Aldehyde einen klaren Begriff zu machen, muss man sich in das Gedächtniss zurückrufen, dass die Alkohole Wasserstoff verlieren können, an dessen Stelle dann eine äquivalente Menge Sauerstoff tritt. Diese Substitution geht in zwei scharf getrennten Phasen vor sich. Zunächst deshydrogenisirt sich der Alkohol, dann oxydirt er sich. Das intermediäre, deshydrogenisirte, noch nicht oxydirte Produkt ist der Aldehyd. Hiernach wird verständlich, dass die einatomigen Alkohole, die nur einmal O für H_2 eintauschen können, auch nur einen einzigen Aldehyd bilden können, während den zweiatomigen Alkoholen, bei welchen diese Substitution zweimal vor sich gehen kann, zwei Aldehyde entsprechen müssen. Allgemein haben *n*-atomige Alkohole *n* Aldehyde.

Von allen Aldehyden sind diejenigen, die sich von den einatomigen Alkoholen herleiten lassen, die am besten untersuchten.

Aldehyde der einatomigen Alkohole.

Diese enthalten zwei Wasserstoffatome weniger als die entsprechenden Alkohole und ein Sauerstoffatom weniger, als die entsprechenden Säuren.

C_2H_6O	C_2H_4O	$C_2H_4O_2$
Alkohol.	Acetaldehyd.	Essigsäure.
C_7H_8O	C_7H_6O	$C_7H_6O_2$
Benzylalkohol.	Benzaldehyd.	Benzoësäure.

Darstellung. — Erste Methode: Man stellt die Aldehyde durch Oxydation der Alkohole dar; der Wasserstoff tritt als Wasser aus, während ein Aldehyd entsteht.

$$\underset{\text{Amylalkohol.}}{2C_5H_{12}O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Valeraldehyd.}}{2C_5H_{10}O} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

Zweite Methode: Auch bei der Einwirkung von Chlor auf einen verdünnten Alkohol kann der entsprechende Aldehyd entstehen; da man aber mit den absoluten Alkoholen dasselbe Resultat nicht erreicht, und die Bildung des Aldehyds, ausserdem stets von der Bildung einer gewissen Menge Säure begleitet ist, ist man zu der Annahme gezwungen, dass das Chlor unter diesen Umständen einzig als Oxydationsmittel wirkt.

Dritte Methode: Destillirt man ein inniges Gemenge von Calciumformiat und dem Calciumsalz der dem Aldehyd, den man darstellen will, entsprechenden Säure, so bildet sich ebenfalls der Aldehyd.

$$\underset{\text{Calcium-benzoat.}}{(C_7H_5O_2)_2Ca''} + \underset{\text{Calcium-formiat.}}{(CHO_2)_2Ca''} = \underset{\text{Calcium-carbonat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\} O_2\right)} + \underset{\text{Benz-aldehyd.}}{2C_7H_6O}$$

Vierte Methode: Man lässt Kupferhydrür auf das Chlorid eines Säureradikals einwirken.

$$\underset{\text{Benzoyl-chlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kupfer-hydrür.}}{Cu_2H_2} = \underset{\text{Kupfer-protochlorid.}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Benz-aldehyd.}}{2C_7H_6O}$$

Diese von Chiozza entdeckte Methode giebt eine nur unbedeutende Ausbeute, da sich ein grosser Theil des Kupferhydrürs zersetzt, ohne an der Reaktion Theil zu nehmen.

Fünfte Methode: Lippmann hat Benzaldehyd erhalten, als er nascirenden Wasserstoff, der sich durch Einwirkung von gasförmiger, sehr trockener Chlorwasserstoffsäure auf Natriumamalgam entwickelte, auf Benzoylchlorid einwirken liess.

Sechste Methode: Durch Einwirkung von Kaliumcyanid oder besser noch von trockenem Silbercyanid auf das Chlorid des Säureradikals stellt man das Cyanid des Säureradikals dar. Wirkt nascirender Wasserstoff auf dieses Säurecyanid ein, so entsteht Cyanwasserstoff und ein Aldehyd.

$$\underset{\text{Benzoyl-chlorid.}}{C_7H_5OCl} + \underset{\text{Silber-cyanid.}}{AgCy} = \underset{\text{Silber-chlorid.}}{AgCl} + \underset{\text{Benzoyl-cyanid.}}{C_7H_5OCy}$$

$$\underset{\text{Benzoyl-cyanid.}}{2C_7H_5OCy} + \underset{\text{Wasser-stoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Cyan-wasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Benz-aldehyd.}}{2C_7H_6O}$$

Siebente Methode: Ausser diesen, allgemein anwendbaren Darstellungsweisen, lassen sich gewisse Aldehyde auch durch Zersetzung natürlich vorkommender Substanzen erhalten. So entsteht aus dem Amygdalin, einem in den bitteren Mandeln vorkommenden Glycosid Benzaldehyd, wenn man dasselbe durch verdünnte Säuren oder Emulsin, ein in den bittern Mandeln vorkommendes Ferment, verseift.

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} = \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{CHN} + \underset{\text{Glycose.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Achte Methode: Die in den Körnern mancher Pflanzen enthaltenen Oele liefern manchmal fertig gebildete Aldehyde. So enthält das Römisch-Kümmelöl Cuminol, Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$.

Neunte Methode: Aus den mehratomigen Alkoholen kann man durch Wasserentziehung manchmal Aldehyde darstellen, welche einatomigen Alkoholen entsprechen; eine Thatsache dieser Art ist wenigstens bekannt. Destillirt man gewöhnliches Glycerin mit Phosphorsäureanhydrid, so entsteht Acroleïn, Acrylaldehyd.

$$\underset{\text{Glycerin.}}{C_6H_8O_3} = \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underset{\text{Acroleïn.}}{C_6H_4O}$$

Eigenschaften: Alle Aldehyde, gleichgültig welcher Reihe sie angehören, haben eine Summe von charakteristischen Eigenschaften gemein; doch auch solche Eigenschaften, welche die verschiedenen Reihen von einander unterscheiden.

Allen Aldehyden gemeinsame Eigenschaften. 1) Die Aldehyde gehen bei Berührung mit schwachen Oxydationsmitteln, häufig schon durch blosse Berührung mit Luft, unter Absorption eines Sauerstoffatoms, in die einatomigen Säuren über.

$$\underset{\text{Valeraldehyd.}}{2C_5H_{10}O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Valeriansäure.}}{2C_5H_{10}O_2}$$

Diese Eigenschaft macht die Aldehyde zu starken Reduktionsmitteln.

2) Schmelzendes Kaliumhydrat wandelt die Aldehyde, unter Wasserstoffentwickelung, in die entsprechenden einatomigen Säuren um.

$$\underset{\text{Cuminaldehyd.}}{C_{10}H_{12}O} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumcuminat.}}{C_{10}H_{11}KO_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

3) Nascirender Wasserstoff, aus Wasser und Natriumamalgam dargestellt, verbindet sich direkt mit den Aldehyden, indem er dieselben in die entsprechenden Alkohole umwandelt. Gehört der Aldehyd einer ungesättigten Reihe an, so verläuft die Reaktion gerade so, doch wird weiter an den gebildeten Alkohol noch mehr Wasserstoff fixirt, indem der gesättigte Alkohol einer anderen Reihe entsteht.

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C_2H_6O$$

Acetaldehyd. Wasserstoff. Aethylalkohol.

$$C_3H_4O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C_3H_6O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C_3H_8O$$

Acrylaldehyd. Wasserstoff. Allylalkohol. Wasserstoff. Propylalkohol.

Nascirender Wasserstoff, den man aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, scheint sich mit den Aldehyden nicht zu verbinden.

4) Lässt man Phosphorperchlorid auf einen Aldehyd ein wirken, so findet doppelte Zersetzung statt; es bildet sich Phosphoroxychlorid zugleich mit einer Verbindung, die den Aldehyd darstellt, in welchem der Sauerstoff durch eine aequivalente Menge Chlor ersetzt ist.

$$C_2H_4O + PCl_5 = PCl_3O + C_2H_4Cl_2$$

Aldehyd. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Aethylidenchlorid.

Die auf diese Weise erhaltenen Produkte haben dieselbe Zusammensetzung wie die Chlorwasserstoffäther der Glycole und wie die gechlorten Chlorwasserstoffäther der Alkohole derselben Reihe.

$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl.Cl$
Aethylidenchlorid.	Aethylenchlorid.	Gechlortes Chloräthyl.

Beilstein hat die Identität der von den Aldehyden derivirenden Chloride mit den gechlorten Chlorwasserstoffäthern der Alkohole derselben Reihe angenommen; er stützte diese Annahme auf Versuche, die er in der Reihe der Essigsäure und Benzoësäure angestellt hatte. Friedel zeigte später, dass diese Annahme für die Valeriansäurereihe nicht gültig ist. Naquet bewies ihre Ungültigkeit für die Benzoësäurereihe. Wenn aber das gechlorte Chloräthyl und das Chloräthyliden identisch sind, was zweifelhaft erscheint, so ist das eine allein stehende Thatsache, welche sich in den anderen Reihen nicht wiederholt und muss man annehmen, dass die erwähnten drei Körper nur isomer sind.

5) Schwefelwasserstoff bewirkt in den Aldehyden einen Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel. Häufig bleiben diese Verbindungen mit einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff verbunden; doch braucht man, um den geschwefelten Aldehyd in Freiheit zu setzen, die Verbindung nur mit Schwefelsäure oder Salzsäure zu behandeln, wobei Schwefelwasserstoff frei wird.

$$C_7H_6O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = C_7H_6S + H_2O$$

Benz-aldehyd. Schwefel-wasserstoff. Geschwefelter Benzaldehyd. Wasser.

6) Chlor und Brom substituiren sich bei ihrer Einwirkung auf Aldehyde dem Wasserstoff. Das einfach gechlorte oder gebromte Produkt ist mit dem Chlorid oder Bromid des Radikals der dem Aldehyd entsprechenden Säure identisch, die ferneren Substitutionsprodukte sind nichts weiter als die Substitutionsprodukte derselben Chloride und Bromide.

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C_2H_3O.Cl$$

Acet-aldehyd. Chlor. Chlor-wasserstoff. Acetyl-chlorid.

$$C_2H_4O + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C_2H_2ClO.Cl$$

Acet-aldehyd. Chlor. Chlor-wasserstoff. Gechlortes Acetylchlorid.

Wurtz hat nachgewiesen, das die dreifach gechlorten Substitutionsprodukte isomer und nicht, wie man bis dahin angenommen hatte, identisch mit den Verbindungen sind, die man durch Einwirkung von Chlor auf die absoluten Alkohole (Chloral, Chloramylal etc.) erhält.

7) Die Aldehyde gehen mit Alkalibisulfiten doppelte Zersetzung ein.

$$C_2H_4O + SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right. = SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{O}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acet-aldehyd. Natrium-bisulfit. Acetyl-natriumbisulfit. Wasser.

Die so entstandenen Verbindungen sind wohl krystallisirt und in Wasser löslich. Diese von Bertagnini entdeckte Reaktion hat zu der Trennung der Aldehyde von den ihnen häufig beigemengten Körpern wichtige Dienste geleistet.

Sie ist ausserdem so allgemein, dass sie über die Natur eines Körpers, ob er ein Aldehyd ist oder nicht, Aufschluss giebt.

8) Anilin verbindet sich unter Austritt von Wasser mit den Aldehyden; es entstehen Diamine, welche mit den von den Glycolen derivirenden isomer sind.

$$2C_2H_4O + 2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\Big\}N\right) = \begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\Big\}N_2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Acetaldehyd. Anilin. Diphenyldiäthylidendiamin. Wasser.

Das Diphenyldiäthylidendiamin ist mit dem Diphenyldiäthylendiamin isomer.

Die Einwirkung der Aldehyde auf Anilin ist nach Schiff so allgemein, dass sie eben so wohl wie das Verhalten dieser Körper zu Alkalibisulfiten zur Charakterisirung der Aldehyde benutzt werden kann.

9) Alkalimetalle lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in den Aldehyden.

$$2C_2H_4O + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + 2C_2H_3KO$$

Aldehyd. Kalium. Wasserstoff. Kaliumaldehydat.

10) Durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser, Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyde bildet sich die zweiatomige, einbasische Säure einer höheren Reihe oder das Amid dieser Säure. In der Fettsäurereihe bilden sich vorzüglich die Amide, während in der aromatischen Reihe hauptsächlich die Säuren entstehen.

$$C_2H_4O + CNH + H_2O = C_3H_7NO_2$$

Acetaldehyd. Cyanwasserstoff. Wasser. Alanin (Lactamidsäure.)

$$C_7H_6O + CNH + 2H_2O = C_8H_7(NH_4)O_3$$

Benzaldehyd. Cyanwasserstoff. Wasser. Ammoniumformobenzoylat.

11) Die Aldehyde verbinden sich direkt mit Essigsäureanhydrid und wahrscheinlich auch mit den Anhydriden der anderen einbasischen Säuren. Aehnliche Verbindungen erhält man auch, wenn man die durch Phosphorchlorid aus den Aldehyden dargestellten Chloride mit Silberacetat behandelt.

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = C_2H_4O\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

Acet-aldehyd. Essigsäure-anhydrid. Aldehyd-acetylanhydrid.

$$C_7H_6Cl_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C_7H_6O\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

Chloro-benzol. Silber-acetat. Silber-chlorid. Benzaldehyd-acetylanhydrid.

Diese Verbindungen sind mit den Diacetäthern der Glycole isomer, unterscheiden sich aber von denselben, da bei ersteren durch Behandlung mit Kaliumhydrat kein zweiatomiger Alkohol entsteht, sondern ein Aldehyd zurückgebildet wird.

$$C_7H_6O\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

Benzaldehyd-acetylanhydrid. Kalium-hydrat. Kalium-acetat.

$$+ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_7H_6O$$

Wasser. Benz-aldehyd.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Glycol-diacetat. Kalium-hydrat. Kalium-acetat. Glycol.

Besondere, den verschiedenen Reihen eigenthümliche Merkmale. Die Aldehyde der Fettsäuren haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n}O$, die zu der Säurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ gehörigen haben die Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O$.

Die Aldehyde der aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ sind nach der Formel $C_nH_{2n-8}O$ zusammengesetzt, während die zu den Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ gehörigen durch die Formel $C_nH_{2n-10}O$ ausgedrückt werden.

Eigenschaften der Aldehyde von der Formel $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-2}O$.

1) Bei der Behandlung der Körper mit alkoholischem Kaliumhydrat verharzen sie.

2) Sie verbinden sich mit Ammoniak direkt zu krystallinischen Verbindungen. Diese stellen den Aldehyd dar, in dem ein Wasseroffatom durch Ammonium vertreten ist.

$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_3(NH_4)O$$

Acet-aldehyd. Ammoniak. Aldehyd-ammoniak.

Bei der Behandlung dieser Verbindungen mit Säuren entsteht ein Ammoniaksalz und der Aldehyd.

3) Salpetersäure oxydirt sie, ohne indessen Nitrosubstitutionsprodukte zu geben.

4) Löst man sie in absolutem Alkohol und leitet durch die Lösung einen Strom Chlorwasserstoffsäure, so erhitzt sich die Lösung, indem ein Körper entsteht, der als direkte Verbindung von Aldehyd mit Chloräthyl anzusehen ist.

$$\underset{\text{Acetaldehyd.}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aldehydäthylchlorid.}}{C_2H_4O\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Bringt man solche Aldehydäthylchloride mit Natriumalkoholat zusammen, so tritt die Gruppe C_2H_5O an die Stelle ihres Chlors. Es entstehen Produkte, die man als Verbindungen von Aldehyd mit Aethyloxyd ansehen kann; die Verbindung des gewöhnlichen Aldehyds heisst Acetal.

$$\underset{\text{Aldehydäthylchlorid.}}{C_2H_4O\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Natriumalkoholat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Natriumchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acetal.}}{C_2H_4O\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right)}$$

5) Das Acetal und seine Analogen bilden sich, wenn auch schwierig, bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Aethylidenchlorid oder ähnliche Körper.

6) Bei längerem Stehen haben die Aldehyde eine grosse Neigung sich zu polymerisiren.

7) Kohlenstoffoxychlorid verwandelt den gewöhnlichen Aldehyd in ein sauerstofffreies Chlorid, welches, wie schon bemerkt, zur Synthese der Zimmtsäure dient. Wahrscheinlich liefern die anderen Aldehyde derselben Gruppe analoge Produkte, wenn man sie in ähnlicher Weise behandelt.

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Phosgengas.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Cl_2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chloraceten.}}{C_2H_3Cl}$$

8) Bei heftiger Oxydation eines zur Reihe $C_nH_{2n-2}O$ gehörigen Aldehyds entsteht, ausser der entsprechenden Säure $C_nH_{2n-2}O_2$, stets eine geringe Menge einer gesättigten, zur Reihe $C_nH_{2n}O_2$ gehörigen Säure; so bildet sich bei der Oxydation des Acroleïns C_3H_4O, des Aldehyds der Acrylsäure, nicht bloss letztere Säure $C_3H_4O_2$, sondern auch Essigsäure $C_2H_4O_2$.

9) Bei der Behandlung mit gelöschtem Kalk, liefern die Aldehyde das Calciumsalz der ihnen entsprechenden Säure nebst dem Alkohol, von dem sie sich ableiten. Ausserdem entstehen hierbei noch wenig untersuchte, sekundäre Produkte.

$$4C_5H_{10}O + \left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}(C_5H_9O)_2\\Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + 2C_5H_{12}O$$

Valeral. Calciumhydrat. Calciumvalerat. Amylalkohol.

Eigenschaften der Aldehyde von den allgemeinen Formeln $C_nH_{2n-8}O$ und $C_nH_{2n-10}O$.

1) Alkoholische Kaliumhydratlösung verharzt diese Verbindungen nicht, sondern wirkt auf die hierher gehörigen Körper, so wie im vorhergehenden Fall der gelöschte Kalk, nur geht die Reaktion glatter vor sich.

$$2C_7H_6O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O + C_7H_8O$$

Benzaldehyd. Kaliumhydrat. Kaliumbenzoat. Benzylalkohol.

2) Ammoniak verbindet sich nicht direkt mit diesen Aldehyden, sondern es tritt bei seiner Einwirkung Wasser aus. Die Reaktion geht zwischen drei Aldehyd- und zwei Ammoniakmolekülen vor sich. Das gebildete Produkt nennt man allgemein Hydramid.

$$3C_7H_6O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}C_7H_6''\\C_7H_6''\\C_7H_6''\end{matrix}\right\}N_2 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Benzaldehyd. Ammoniak. Hydrobenzamid. Wasser.

Die Hydramide nehmen beim Kochen mit verdünnten Säuren Wasser auf und liefern ein Ammoniumsalz, während sich der Aldehyd zurückbildet. Beim Erhitzen mit einer Alkalilösung dagegen, gehen sie in eine isomere Base über, aus der der Aldehyd durch Wasseraufnahme nicht weiter darstellbar ist.

3) Salpetersäure liefert mit den Aldehyden Nitrosubstitutionsprodukte.

$$C_7H_6O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_7H_5(NO_2)O$$

Benzaldehyd. Salpetersäure. Wasser. Nitrirter Benzaldehyd.

4) Beim längeren Stehen polymerisiren sich diese Aldehyde nicht. Beim Benzaldehyd hat man aber die Beobachtung gemacht, dass derselbe, wenn man ihn mit Cyanwasserstoffsäure gemengt, mit

alkoholischem Kaliumhydrat behandelt, in ein krystallisirtes Produkt, das Benzoïn, übergeht, das der verdoppelte Benzaldehyd ist.

$$2C_7H_6O = C_{14}H_{12}O_2$$

Benz-aldehyd. Benzoïn.

In der Rothglühhitze wandelt das Benzoïn sich in Benzaldehyd zurück. Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert es eine Säure von der Formel $C_{14}H_{12}O_3$, die Benzylsäure.

Vielleicht verhalten sich die Aldehyde derselben Gruppe in ähnlicher Weise.

5) Lässt man auf den Benzaldehyd gleichzeitig Chlorwasserstoff und absoluten Alkohol einwirken, so bildet sich kein Aldehydäthylchlorid (Naquet). Man erhält zwar eine Verbindung von der Zusammensetzung des Benzaldehydäthylchlorids, wenn man zweifach gechlortes Toluol mit alkoholischem Kaliumhydrat behandelt:

$$C_7H_6Cl_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_6Cl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Zweifach gechlortes Toluol. Alkohol. Kalium-hydrat. Wasser. Kalium-chlorid. Chlorobenzyl-äthyloxyd

allein dieser Körper hat die Zusammensetzung des gechlorten Benzyläthyloxyds und ist dem aus dem Acetaldehyd dargestellten Aldehydäthylchlorid nicht analog. Er liefert bei der Behandlung mit Natriumalkoholat kein dem Acetal entsprechendes Produkt, weil sich das Chlor in der Hauptkette befindet.

6) Einen dem Acetal analogen Körper erhält man aber in der Benzoësäurereihe durch Behandlung des Chlorobenzols mit Natriumalkoholat.

$$C_7H_6Cl_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C_7H_6O\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right)$$

Chloro-benzol. Natrium-alkoholat. Natrium-chlorid. Acetal der Benzoëreihe.

7) Dieses Acetal geht, nach Cannizzaro, beim Erhitzen mit Eisessig auf 100° in Benzaldehyd und Aethylacetat über.

8) Die Aldehyde der Reihe $C_nH_{2n-10}O$ liefern bei der Oxydation nicht blos die ihnen entsprechenden Säuren von der Formel $C_nH_{2n-10}O_2$, sondern auch Säuren von der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$. So

liefert der Zimmtsäurealdehyd C_9H_8O nicht blos Zimmtsäure $C_9H_8O_2$, sondern auch Benzoësäure $C_7H_6O_2$.

9) Die Einwirkungsart von Phosgengas auf die Aldehyde dieser Reihe ist noch unbekannt.

Rationelle Formel und Constitution der Aldehyde.

Die Aldehyde scheinen dieselbe Constitution wie die ihnen entsprechenden Säuren zu besitzen, mit dem Unterschiede, dass das Hydroxyl der letzteren in den Aldehyden durch H ersetzt ist. Stellt demnach ROH eine einatomige Säure dar, so ist die Formel ihres Aldehyds RH.

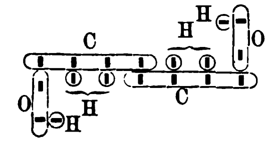
Betrachtet man diese als die wahre Constitution der Aldehyde, so wird man in den Stand gesetzt, ihnen Formeln zuzutheilen, welche sowohl ihre hauptsächlichsten Reaktionen erklären, als auch in den Stand setzen, die Unterschiede zwischen ihnen und ihren zahlreichen Isomeren heraus zu finden.

Sieht man vorläufig von der Isomerie der Aldehyde mit den Acetonen ab, von der später die Rede sein wird, so ist jeder Aldehyd noch weiter isomer: 1) mit dem Anhydrid des Glycols derselben Reihe, 2) mit dem gesättigten oder ungesättigten Alkohol, der mit demjenigen isolog ist, von dem sich der Aldehyd herleitet.

Zur Verdeutlichung wählen wir den Acetaldehyd C_2H_4O als Beispiel. Dieser Aldehyd ist isomer mit dem Aethylenoxyd und mit dem Acetylalkohol.

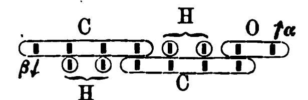
C_2H_4O	C_2H_4O	C_2H_4O
Aldehyd.	Aethylenoxyd.	Acetylalkohol.

Um den Unterschied in der Constitution dieser drei Verbindungen zu erkennen, betrachten wir zunächst das Anhydrid des Glycols; dieses leitet sich offenbar von dem Glycol



durch Austritt von H_2O ab. Bedenkt man ferner, dass das Aethylenoxyd keinen weiteren typischen Wasserstoff enthält, während der

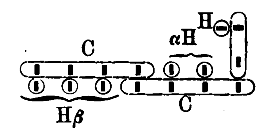
Glycol zwei Atome desselben einschliesst, so wird man zu der Annahme geführt, dass das ausgetretene Wasser die beiden typischen Wasserstoffatome des Glycols enthält, die mit einem der beiden Sauerstoffatome, die sich in der Verbindung vorfinden, vereinigt gewesen sind; das so gespaltene Molekül nimmt dann folgende Form an:



Wie man sieht, sind in einem solchen Molekül zwei Affinitäten, α und β, zu sättigen. Da nun alle unvollständigen Moleküle stets das Bestreben haben, sich zu sättigen, ist es sehr wahrscheinlich, dass diese beiden freien Affinitäten sich unter einander ausgleichen und die Kette schliessen, was durch die Pfeile angedeutet wird.

Der Aldehyd leitet sich nicht von Glycol durch Wasseraustritt, sondern vom Alkohol durch Wasserstoffaustritt ab, oder von der Essigsäure durch Sauerstoffverlust.

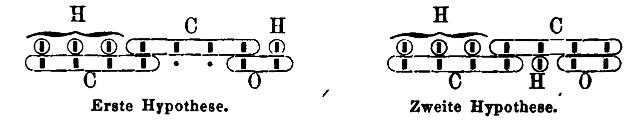
Wenn das Molekül des Alkohols:



ist, so fragt es es sich, wie das Molekül des Aldehyds aussehen wird.

A priori sind zwei Hypothesen möglich; entweder verliert der Alkohol in α oder β, H_2, ohne sich sonst zu verändern, oder die wasserstoffentziehenden Mittel, die man anwendet, lassen 2H austreten und der Sauerstoff, der vorher nur mit einer seiner beiden Affinitäten mit dem Kohlenstoff zusammenhing, verbindet sich mit demselben jetzt durch beide auf einmal, während die letzte freie Affinität des Kohlenstoffs durch den früher typischen Wasserstoff ausgeglichen wird.

Die Constitution des Aldehyds würde nach diesen beiden Hypothesen durch die folgenden Figuren verdeutlicht werden.



Erste Hypothese. Zweite Hypothese.

Nach der ersten Hypothese würde ein Wasserstoffatom nur mit Hülfe des Sauerstoffs an den Kohlenstoff gebunden sein, und das Molekül ist ungesättigt, nach der zweiten Annahme ist das Molekül gesättigt und alle Wasserstoffatome sind direkt mit dem Kohlenstoff vereinigt.

Wenn die erste Annahme die richtige ist, so muss sich bei Einwirkung von Phosphorperchlorid ein Wasserstoffatom von dem Aldehyd ablösen, ist die zweite Hypothese begründet, so muss durch Einwirkung des Phosphorperchlorids einfach Cl_2 für O eintreten, ohne dass das Molekül in seinem Inneren gespalten würde.

Der Versuch hat ergeben, dass die zweite Annahme die richtige ist und die erste verworfen werden muss.

Auch durch die Betrachtung der Art und Weise wie sich die Aldehyde von ihren bezüglichen Säuren ableiten lassen, gelangt man zu demselben Resultat.

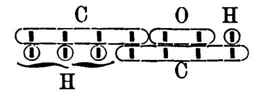
Es sei die Essigsäure:

C O O
H C H
$= C_2H_3O.OH$

Behandelt man diese mit Phosphorperchlorid, so löst man aus derselben Hydroxyl ab und lässt Chlor an dessen Stelle treten. Es bildet sich das Acetylchlorid:

C O Cl
H C
$= C_2H_3OCl$

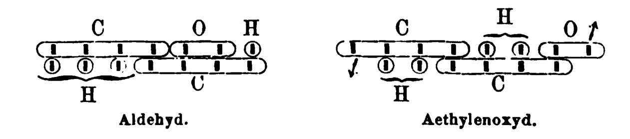
Das Acetylchlorid tauscht ferner bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff sein Chlor gegen Wasserstoff aus und liefert Aldehyd,*) dessen Molekül folglich die folgende Formel haben muss:



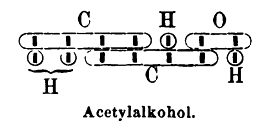
Weiter nimmt Kopp, gestützt auf Betrachtungen, die auf das Atomvolum Bezug haben und welche am Ende dieses Bandes entwickelt werden, an, dass der Sauerstoff des Aldehyds Substitutionssauerstoff

*) Dieser Versuch ist von Lippmann in der Benzoësäurereihe ausgeführt worden, der auf diese Weise Benzoylchlorid in Bittermandelöl umgewandelt hat.

ist, d. h. Sauerstoff, der mit dem Kohlenstoff durch seine beiden Attraktionscentren zusammenhängt; dieses kommt unserer Betrachtungsweise des Aldehyds zu gute. Nach diesen Anschauungen würde die geschriebene Formel des Aldehyds $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\ \overline{O}\\ H\end{matrix}\right.$ sein. Diese Formel unterscheidet ihn in hervortretender Weise von seinen beiden Isomeren. Sie zeigt, dass der Sauerstoff im Aldehyd mit einem einzigen Kohlenstoffatom verbunden ist, während man annehmen muss, dass er, wie wir gesehen haben, im Aethylenoxyd mit zwei Atomen dieses Elementes gleichzeitig verbunden ist. Sie zeigt ferner, dass der Aldehyd kein Hydroxyl enthält, während der Acetylalkohol in seiner Eigenschaft als Alkohol nothwendig diesen Rest enthalten muss. Nach diesen Erörterungen können wir das Molekül des Aldehyds, das des Aethylenoxyds und das des Acetylalkohols durch folgende Figuren darstellen:



Aldehyd. Aethylenoxyd.



Acetylalkohol.

Lieben, der zuerst die von uns zur Erklärung der Isomerie des Aldehyds und Aethylenoxyds adoptirten Formeln vorgeschlagen hat, hat die verschiedenen Reaktionen des Aldehyds durchgegangen und gezeigt, dass sich dieselben sehr leicht, unter Annahme der Formel $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\ \overline{H}\\ O\end{matrix}\right.$, erklären lassen. Da diese Arbeit wichtig ist, gehen wir näher auf dieselbe ein.

Die Formel $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\ \overline{H}\\ O\end{matrix}\right.$ trägt Rechnung: 1) der Einwirkung des Phosphorperchlorids auf Aldehyd.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\H\\O\end{matrix}\right. + PCl_5 = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{H}\\Cl_2\end{matrix}\right. + PCl_3O$$

Aldehyd. Phosphorperchlorid. Aethylidenchlorid. Phosphoroxychlorid.

2) Der Einwirkung des Aldehyds auf Phenylamin, bei welcher das Radikal Aethyliden C_2H_4'' für H_2 eintritt.

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{H}\\O\end{matrix}\right.\right) + 2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\} N\Big) = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{H}\\:\end{matrix}\right.\right)''\\\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{H}\\:\end{matrix}\right.\right)''\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\Big)$$

Aldehyd. Phenylamin. Diäthylidendiphenyldiamin. Wasser.

3) Der direkten Verbindung des Aldehyds mit den Säureanhydriden und seiner indirekten Verbindung mit den eigentlichen Aethern.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\\overline{H}\\O\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\} O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\overline{H}\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right. ,$$

Aldehyd. Essigsäureanhydrid. Acetal.

Bei dieser Reaktion verlässt das Sauerstoffatom, welches zwei Attraktionscentren des Kohlenstoffs sättigte, eines derselben, welches sich mit dem typischen Sauerstoff des Essigsäureanhydrids vereinigt und jedes der beiden Sauerstoffatome geht mit seinem freigebliebenen Attraktionscentrum an ein Molekül Acetyl. Auf diese Weise erklärt sich die Isomerie des Acetals und des Glycolacetats einfach, in letzterem Körper sind die beiden Oxacetyle mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden, während sie im Acetal an ein und dasselbe Kohlenstoffatom angehängt sind, wie aus folgenden Figuren ersichtlich wird:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\H_2\\\overline{H_2}\\OC_2H_3O\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\\overline{H}\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$$

Glycoldiacetat. Acetal.

4) Der Umwandlung des Aldehyds in Alkohol, durch nascirenden Wasserstoff:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\H\\O\end{matrix}\right. + H_2 = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\\OH\end{matrix}\right.$$

Aldehyd. Wasserstoff. Alkohol.

Hier verlässt das Sauerstoffatom, wie in den vorhergehenden Fällen, ein Attraktionscentrum des Kohlenstoffs; es wird dann je eine Affinität für den Kohlenstoff und für den Sauerstoff frei. Diese beiden Affinitäten sättigen sich durch zwei Wasserstoffatome.

5) Der Reaktion des Aldehyds auf die Alkalibisulfite:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\H\end{matrix}\right. + SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\ \left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\ \cdot\end{matrix}\right.\right)'\end{matrix}\right.$$

Aldehyd. Natriumbisulfit. Wasser. Acetylnatriumbisulfit.

6) Der Umwandlung des Aldehyds durch direkte Oxydation in Essigsäure:

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\H\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

Aldehyd. Sauerstoff. Essigsäure.

Die Reaktion besteht in der Substitution von OH für H.

7) Der Umwandlung des Aldehyds bei der Behandlung mit schmelzendem Kaliumhydrat in Kaliumacetat unter Wasserstoffentwickelung:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\O\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Aldehyd. Kaliumhydrat. Kaliumacetat. Wasserstoff.

Diese Reaktion ist eine doppelte Zersetzung, in welcher das OK des Kaliumhydrats an die Stelle des Wasserstoffs im Aldehyd tritt und umgekehrt.

8) Der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyd:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\H\\O\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3\\H\\S\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aldehyd. Schwefelwasserstoff. Aethylidensulfid. Wasser.

9) Der Substitution der Alkalimetalle an die Stelle des Wasserstoffs im Aldehyd:

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\overline{H_3}\\H\\O\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\overline{H_3}\\K\\O\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Aldehyd. Kalium. Kalium-aldehyd. Wasserstoff.

10) Der Reaktion des Kohlenstoffoxychlorids auf Aldehyd:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\overline{H_3}\\H\\O\end{matrix}\right. + CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = CO''O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\overline{H_3}\\Cl\\:\end{matrix}\right.$$

Aldehyd. Phosgengas. Kohlensäure-anhydrid. Chlorwasserstoff. Chloraceten.

Aufzählung der bekannten Aldehyde.

1) In der Reihe der Fettsäuren:

Der Aldehyd der Ameisensäure (Hofmann cf. p. 103) CH_2O
Der Essigsäurealdehyd, Acetaldehyd . . . . C_2H_4O
Der Aldehyd der Propionsäure, Propionaldid . . . . . C_3H_6O
„ „ „ Buttersäure, Butylaldid . . . . C_4H_8O
„ „ „ Valeriansäure, Valeral . . . . $C_5H_{10}O$
„ „ „ Capronsäure . . . . $C_6H_{12}O$
„ „ „ Oenanthylsäure, Oenanthol . . . . . $C_7H_{14}O$
„ „ „ Caprylsäure . . . . $C_8H_{16}O$

welche alle der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O$ entsprechen.

2) In der Reihe des Allylalkohols und seiner Homologen:

Der Acrylsäurealdehyd, Acroleïn C_3H_4O.

In Betreff der Verbindung C_5H_8O, deren Anwesenheit Gerhardt im römischen Kamillenöl annimmt und welche er als den Aldehyd der Angelicasäure auffasst, ist zu bemerken, dass diese Verbindung, wenn sie überhaupt existirt, kein Aldehyd ist, da sie sich mit Alkalibisulfiten nicht vereinigt.

3) In der Reihe der Benzoësäure und ihre Homologen:

Der Benzaldehyd, das Bittermandelöl . . . . C_7H_6O
Der Aldehyd der Toluylsäure . . . . C_8H_8O
. . . .

Der Aldehyd der Cuminsäure, der sauerstoffhaltige Theil des Römischkümmelöls . . . . $C_{10}H_{12}O$
Der Sycocerylaldehyd . . . . $C_{18}H_{28}O$
welche alle die allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}O$ haben.

4) **In der Reihe der Zimmtsäure:**

Der Zimmtsäurealdehyd, das Zimmtöl, C_9H_8O.

Die Aldehyde der Reihen, welche zwischen der Reihe des Acroleïns und der aromatischen Reihe liegen, sind unbekannt. Der Lorbeerkampher $C_{10}H_{16}O$ wurde zwar als der Aldehyd des Kampholalkohols $C_{10}H_{18}O$ angesehen, aber seine Eigenschaften sind nicht die eines Aldehyds. Mit schmelzendem Kaliumhydrat in der Rothgluth behandelt, liefert er nicht, unter Wasserstoffentwickelung, das Salz einer entsprechenden Säure, sondern vereinigt sich direkt mit dem Alkali, unter Bildung von Kaliumkampholat, einem Salz, welches zu einer anderen Reihe gehört.

Weiter vereinigt sich der Kampher weder mit Alkalibisulfiten, noch mit Anilin.

Ferner absorbirt der Kampher bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln nicht ein, sondern drei Atome Sauerstoff.

Aldehyde der zweiatomigen Alkohole.

Der Theorie zu Folge müssten alle zweiatomigen Alkohole zwei Aldehyde liefern, einen, der durch Austritt von H_2, einen andern, der durch Austritt von H_4 gebildet ist. Von derartigen Körpern sind indessen nur wenige bekannt, wir werden das Wenige, was man in dieser Beziehung weis, erwähnen.

Aldehyde, die sich von den Glycolen durch Elimination von H_2 ableiten lassen.

Man kennt drei hierher gehörige Verbindungen; es sind: der Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$, der Anisaldehyd $C_8H_8O_2$ und das Furfurol $C_5H_4O_2$.

Der Salicylaldehyd ist ein Oxydationsprodust des Saligenins $C_7H_8O_2$, eines Körpers, der mit dem unbekannten Benzylglycol isomer ist.

Das Furfurol entsteht nach einer sehr complicirten Reaktion, wenn man Kleie, Sägespäne etc. mit verdünnter Schwefelsäure oder einer Lösung von Zinkchlorid destillirt.

Der Anisaldehyd entsteht durch Oxydation des Anisöls $C_{10}H_{12}O$.

$$\underset{\text{Anisöl.}}{C_{10}H_{12}O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_8H_8O_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Diese verschiedenen Aldehyde können unter Aufnahme von Sauerstoff in eine zweiatomige, einbasische Säure übergehen.

$$\underset{\text{Furfurol.}}{2C_5H_4O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Pyroschleimsäure.}}{2C_5H_4O_3}$$

$$\underset{\text{Salicylaldehyd.}}{2C_7H_6O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Salicylsäure.}}{2C_7H_6O_3}$$

$$\underset{\text{Anisaldehyd.}}{2C_8H_8O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Anissäure.}}{2C_8H_8O_3}$$

Der Anisaldehyd und der Salicylaldehyd gehen unter Aufnahme von Wasserstoff in Anisalkohol, bezüglich Saligenin über.

$$\underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2}$$

$$\underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_8H_8O_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Anisalkohol.}}{C_8H_{10}O_2}$$

Die Einwirkungen von nascirendem Wasserstoff auf Furfurol ist noch nicht versucht worden. Nach Versuchen von Machuca und Naquet verharzt sich das Furfurol bei der Behandlung mit alkoholischem Kaliumhydrat und geht nicht, wie der Anisaldehyd, in einen entsprechenden Alkohol über.

Dieselben haben bemerkt, dass der Anisalkohol Methylparaoxybenzylglycol ist, es muss daher der Anisaldehyd Paraoxybenzaldehyd darstellen, in welchem H durch CH_3 vertreten ist.

Der Salicylaldehyd ist offenbar mit dem Oxybenzaldehyd und dem Paraoxybenzaldehyd isomer, er liefert bei der Oxydation Salicyl-

säure, welche weder mit der Oxybenzoësäure noch mit der Paroxybenzoësäure identisch ist.

Das Furfurol, der Salicylaldehyd und der Anisaldehyd verbinden sich alle drei gerade so mit Ammoniak, wie die Aldehyde der aromatischen, einatomigen Alkohole, d. h. drei Moleküle dieser Verbindungen vereinigen sich, unter Austritt von drei H_2O, mit zwei Molekülen Ammoniak.

$$\underset{\text{Furfurol.}}{3C_5H_4O_2} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2NH_3} = \underset{\text{Furfuramid.}}{C_{15}H_{12}N_2O_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Die Ammoniakderivate des Anisaldehyds oder des Furfurols können in die mit ihnen isomeren Basen, das Anisin und das Furfurin, übergehen. Das Anisin entsteht, wenn man das Ammoniakderivat des Anisaldehyds auf 165⁰ erhitzt. Das Furfurin bildet sich bei der Einwirkung einer Alkalilösung auf Furfuramid. Das Ammoniakderivat des Salicylaldehyds erleidet in keinem Falle eine solche Umwandlung.

Mit Basen geht der Salicylaldehyd, ähnlich wie die Säuren, doppelte Zersetzung ein und liefert Salzarten, die man Salicylite nennt.

$$\underset{\substack{\text{Salicyl-}\\\text{aldehyd.}}}{C_7H_6O_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{hydrat.}}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{salicylit.}}}{C_7H_5KO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Der Anisaldehyd und der Salicylaldehyd gehen auch durch doppelte Zersetzungen Verbindungen mit den Alkalibisulfiten ein. Es entstehen, wie bei den Aldehyden der einatomigen Alkohole, krystallisirbare Verbindungen, welche Bisulfite darstellen, in denen das Hydroxyl durch die einatomigen Reste $\left(\left.\begin{matrix}C_7H_4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$ oder $\left(\left.\begin{matrix}C_8H_6O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$ ersetzt ist, die sich durch Entziehung von H aus dem Salicyl- und Anisaldehyd ableiten lassen.

$$\underset{\substack{\text{Salicyl-}\\\text{aldehyd.}}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_7H_4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{bisulfit.}}}{SO''\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\substack{\text{Salicyl-}\\\text{kaliumbisulfit.}}}{SO''\left\{\begin{matrix}OK\\\left(\left.\begin{matrix}C_7H_4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\end{matrix}\right.}$$

$$+ \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Die Einwirkung der Bisulfite auf Furfurol ist nicht versucht worden.

Man kann die Aldehyde aus den letztgenannen Verbindungen isoliren, wenn man letztere mit Wasser und Alkalicarbonat erhitzt.

Nur einer von den drei in Frage stehenden Aldehyden, nämlich der Anisaldehyd ist, durch die trockene Destillation eines innigen Gemenges von Calciumanisat und Calciumformiat erhalten worden.

In Betreff der Constitution der Aldehyde muss man annehmen, dass sie von den ihnen entsprechenden Säuren durch die Substitution von H für OH abzuleiten sind.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad - \quad OH \quad + \quad H \quad = \quad \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \end{matrix}\right\}$$

Salicyl-säure. Hydroxyl. Wasser-stoff. Salicyl-aldehyd.

Aldehyde, die sich von den Glycolen durch Austritt von H_4 herleiten lassen.

Während die vorher betrachteten Aldehyde sich unter Bildung einer zweiatomigen, einbasischen Säure mit O verbinden, vereinigen sich die letzteren mit O_2 und liefern eine zweiatomige, zweibasische Säure.

$$C_2H_2O_2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Zweiter Aldehyd des Glycols. Sauer-stoff. Oxalsäure.

Diese Aldehyde verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit Ammoniak zu einem tertiären Amid.

$$3C_2H_2O_2 \quad + \quad 4NH_3 \quad = \quad 6\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_2H_2^{IV} \\ C_2H_2^{IV} \\ C_2H_2^{IV} \end{matrix}\right\} N_4$$

Zweiter Aldehyd des Glycols. Ammoniak. Wasser. Glycosin.

Bis jetzt kennt man nur einen zu dieser Gruppe gehörigen Aldehyd, den des gewöhnlichen Glycols, das Glyoxal $C_2H_2O_2$ und ist dieser Körper auch nicht aus dem Glycol, rondern aus dem Alkohol dargestellt worden; erst durch das Studium seiner Eigenschaften ist man zur Erkenntniss seiner wahren Natur gekommen.

In Betreff ihrer Constitution lässt sich annehmen, dass die Aldehyde dieser Gruppe sich, wahrscheinlich ebenfalls wie die vorhergehenden, von ihren bezüglichen Säuren durch Substitution von H für

OH ableiten; in letzterem Falle findet die Substitution nicht ein-, sondern zweimal Statt.

$$C_2\begin{cases}OH\\O\\O\\OH\end{cases} - 2OH + 2H = C_2\begin{cases}H\\O\\O\\H\end{cases}$$

Oxalsäure. Glyoxal.

Acetone.

Darstellung. — Erste Methode: Man stellt diese Körper durch trockene Destillation der Calciumsalze der einatomigen Säuren dar.

$$Ca''\begin{cases}O(COCH_3)\\O(COCH_3)\end{cases} = \begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\Big\}O_2 + \begin{matrix}COCH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}$$

Calciumacetat. Calcium-carbonat. Aceton.

Zweite Methode: Nach Pebal und Freund bilden sich die Acetone auch bei der Einwirkung von Zinkmethyl oder Zinkäthyl auf die Chloride der Säureradikale.

$$Zn''\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) = 2\left[\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\Big\}\right] + Zn''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

Zink-methyl. Acetyl-chlorid. Aceton. Zink-chlorid.

Dritte Methode: Friedel hat neuerdings das Aceton durch Einwirkung von Chloraceten auf Natriummethylat dargestellt.

$$C\begin{cases}H_3\\ONa\end{cases} + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}H_3\\Cl\\:\end{cases} = \begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}H_3\\CH_3\\O\end{cases}$$

Natrium-methylat. Chlor-aceten. Natrium-chlorid. Aceton.

Substituirt man in der von uns zur Erklärung der Bildungsweise des Acetons gegebenen Gleichung für das Kaliumacetat die Homologen desselben, so findet man, dass:

den Säuren		die Acetone
$C_2H_4O_2$	. . . .	C_3H_6O
$C_3H_6O_2$	. . . .	$C_5H_{10}O$
$C_4H_8O_2$	. . . .	$C_7H_{14}O$
$C_5H_{10}O_2$	. . . .	$C_9H_{18}O$

entsprechen. Hieraus wird ersichtlich, dass zwei auf einander folgende Acetone nicht, wie dies bei den benachbarten Gliedern einer homologen Reihe der Fall ist, durch CH_2, sondern durch $2CH_2$ von einander unterschieden sind. Es muss aber zwischen zwei Acetonen, dem Aceton C_3H_6O und dem Propion $C_5H_{10}O$ z. B. ein anderes Aceton von der Formel C_4H_8O existiren. Solche Körper nennt man gemischte Acetone; man stellt sie durch Destillation eines innigen Gemenges der Calciumsalze zweier in der Reihe auf einander folgender Säuren dar.

$$\underset{\text{Calcium-acetat.}}{Ca''\begin{cases}O(COCH_3)\\O(COCH_3)\end{cases}} + \underset{\text{Calcium-propionat.}}{Ca''\begin{cases}O(COC_2H_5)\\O(COC_2H_5)\end{cases}} = \underset{\text{Calcium-carbonat.}}{2\left(\begin{matrix}CO\\Ca''\end{matrix}\Big\}O_2\right)} + \underset{\text{Acetyl-äthylaceton.}}{2C_4H_8O}$$

Derartige Acetone lassen sich auch nach der Methode von Pebal und Freund darstellen:

$$\underset{\text{Acetyl-chlorid.}}{2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Zink-äthyl.}}{Zn''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}} = \underset{\text{Zink-chlorid.}}{Zn''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}} + \underset{\text{Acetyl-äthylaceton.}}{2\left[\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}\right]}$$

Wahrscheinlich erhält man sie auch nach dem Verfahren von Friedel; man muss zu diesem Zweck Chloraceten nicht auf Natriummethylat, sondern auf Natriumalkoholat oder -amylat einwirken lassen.

$$\underset{\text{Natrium-alkoholat.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}H_3\\H_2\\ONa\end{cases}} + \underset{\text{Chlor-aceten.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}H_3\\Cl\\:\end{cases}} = \underbrace{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}H_3\\O\\C_2H_5\end{cases} = C_4H_8O}_{\text{Acetyläthylaceton.}} + \underset{\text{Natrium-chlorid.}}{\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\Big\}}$$

Eigenschaften. Obgleich bis jetzt eine ziemliche Anzahl von Acetonen bekannt sind, hat man doch nur die Eigenschaften des

eigentlichen Acetons C_3H_6O genauer untersucht. Wir erwähnen hauptsächlich die Eigenschaften dieses Körpers, die wahrscheinlich auch auf die anderen Körper derselben Klasse bezüglich sind.

1) Oxydationsmittel fixiren keinen Sauerstoff an das Aceton. Hierdurch unterscheidet sich dasselbe in hervortretender Weise von den Aldehyden.

2) Nascirender Wasserstoff führt das Aceton in eine Verbindung über, welche zwei Wasserstoffe mehr enthält.

$$\underset{\text{Aceton.}}{C_3H_6O} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Isopropylalkohol.}}{C_3H_8O}$$

Der neue Körper ist nicht mit dem Alkohol von derselben Zusammensetzung identisch. Die Alkohole liefern bei der Oxydation Aldehyde, während der Isopropylalkohol unter denselben Bedingungen in Aceton zurück verwandelt wird.

Wir haben bei Gelegenheit der Alkohole schon erwähnt, dass dieser Körper ein sekundärer Alkohol ist, d. h. ein Alkohol, in welchem eine Affinität eines Kohlenstoffatomes durch Hydroxyl, eine durch Wasserstoff, die beiden anderen durch Kohlenstoff gesättigt sind, wie das aus folgender Gleichung klar wird:

$$\underset{\text{Aceton.}}{C\begin{cases}CH_3\\O''\\CH_3\end{cases}} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Isopropylalkohol.}}{C\begin{cases}CH_3\\H\\OH\\CH_3\end{cases}}$$

Während das Aceton Wasserstoff fixirt, verdoppelt sich ein anderer Theil desselben unter Wasserstoffaufnahme und geht in eine Verbindung über, die sich vielleicht wie ein zweiatomiger Alkohol verhält, das Pinakon.

$$\underset{\text{Aceton.}}{2(C_3H_6O)} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Pinakon.}}{C_6H_{14}O_2}$$

3) Bei gleichzeitiger Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure, Wasser und Chlorwasserstoffsäure geht das Aceton in eine Säure über, welche mit der Oxybuttersäure isomer oder identisch ist.

$$\underset{\text{Aceton.}}{C_3H_6O} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{CNH} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl} = \underset{\text{Acetonsäure.}}{C_4H_8O_3} + \underset{\text{Ammoniumchlorid.}}{NH_4Cl}$$

4) Erhitzt man Aceton mit Ammoniak auf 100°, so verbinden sich die beiden Körper, unter Wasseraustritt, zu einer Base, dem Acetonin, die zum Aceton in demselben Verhältniss steht, wie das Amarin (ein Isomer des Hydrobenzamids) zu dem Benzaldehyd.

$$3C_3H_6O + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_6''\\C_3H_6''\\C_3H_6''\end{matrix}\right\}N_2 + 3H_2O$$

Aceton. Ammoniak. Acetonin. Wasser.

5) Anilin verbindet sich nicht mit dem Aceton, eine Eigenschaft, die diesen Körper von den Aldehyden unterscheidet.

6) Natriumbisulfit verhält sich gegen Aceton wie gegen die Aldehyde. Es entsteht eine krystallinische, in Wasser lösliche Verbindung.

$$C_3H_6O + SO''\left\{\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}\right. = SO''\left\{\begin{matrix}C_3H_5O\\ONa\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aceton Natrium-bisulfit. Verbindung. Wasser.

Bei der Behandlung dieser Verbindung mit Alkalien entsteht ein neutrales Sulfit, indem das Aceton wieder in Freiheit gesetzt wird.

$$SO''\left\{\begin{matrix}C_3H_5O\\ONa\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. + C_3H_6O$$

Verbindung. Natrium-hydrat. Natrium-sulfit. Aceton.

7) Bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln verliert das Aceton ein Molekül Wasser. Es entsteht hierbei aber nicht, wie man annehmen sollte, der Kohlenwasserstoff C_3H_4, sondern ein Polymer desselben, das Mesitylen $C_9H_{12}=3(C_3H_4)$.

8) Chlor und Brom liefern mit Aceton Substitutionsprodukte.

9) Phosphorperchlorid giebt zwei Atome Chlor an das Aceton ab und nimmt dafür ein Sauerstoffatom auf. Der so gechlorte Körper hat die Formel $C_3H_6Cl_2$.

$$C_3H_6O + PCl_5 = PCl_3O + C_3H_6Cl_2$$

Aceton. Phosphor-perchlorid, Phosphor-oxychlorid. Methyl-chloracetol.

Dieses Chlorid ist mit dem Propylenchlorid isomer, unterscheidet sich von demselben aber durch seinen Siedepunkt. Behandelt man dasselbe mit alkoholischem Kaliumhydrat, so entsteht gechlortes Propylen, welches mit dem vom Propylen derivirenden vollständig identisch ist.

$$C_3H_6Cl_3 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_3H_5Cl$$

Methyl-chloracetol. Kalium-hydrat Kalium-chlorid. Wasser. Gechlortes Propylen.

Lässt man Chlorwasserstoffsäure auf Aceton einwirken, so entsteht ein Körper, der ebenfalls die Formel C_3H_5Cl besitzt und als Mesitylchlorid bezeichnet wird. Dieser Körper ist nur ein Isomer

des vorhergehenden und liefert bei der Behandlung mit alkoholischem Kaliumhydrat Mesityloxyd $C_6H_{10}O$.

$$2C_3H_5Cl + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Mesityl-chlorid. — Kalium-hydrat. — Kalium-chlorid. — Mesityl-oxyd. — Wasser.

Das von Friedel dargestellte Chlorid liefert in diesem Falle unter Verlust von Salzsäure Allylen.

$$C_3H_5Cl = HCl + C_3H_4$$

Gechlortes Propylen. — Chlor-wasserstoff. — Allylen.

10) Leitet man Dämpfe von Aceton über Kaliumhydrat, so bildet sich, je nach der Temperatur, Sumpfgas und Kaliumcarbonat oder Kaliumacetat, Kaliumformiat und Wasserstoff.

$$CO''\Big\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + (2KO.H) + CO''\Big\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + 2CH_4$$

Aceton. — Kalium-hydrat. — Kalium-carbonat. — Sumpf-gas.

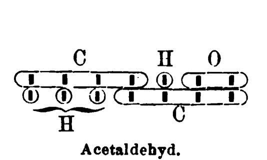
$$C_3H_6O + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\Big\}O$$

Aceton. — Kalium-hydrat. — Wasser. — Kalium-acetat. — Kalium-formiat.

$$+ 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)$$

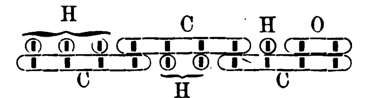
Wasserstoff.

Constitution. Die Acetone sind mit den Aldehyden der zunächst höheren Reihe und mit manchen Alkoholen isomer. Das gewöhnliche Aceton C_3H_6O hat dieselbe Zusammensetzung wie der Allylalkohol und der Aldehyd der Propionsäure. Seine Bildungsweise erklärt seine Isomerie mit diesen Körpern sehr leicht. Die Acetone sind in der That weniger kohlenstoffreiche Aldehyde als diejenigen, mit welchen sie isomer sind und in welchen das in der Nachbarschaft des Sauerstoffs befindliche Wasserstoffatom durch ein Alkoholradikal vertreten ist.



Acetaldehyd.

Gewöhnliches Aceton.

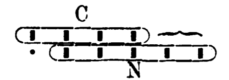


Propylaldehyd (Isomer des Acetons).

Die synthetische, von Pebal und Freund entdeckte Methode lässt die Annahme von zahlreichen Fällen von Isomerie unter den Acetonen zu, denn es ist nicht wahrscheinlich, dass der durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl dargestellte Körper mit denjenigen identisch ist, welchen man durch Einwirkung von Propionylchlorid auf Zinkmethyl erhält.

Cyanverbindungen.

Da der Stickstoff, obwohl fünfatomig, meistens trivalent auftritt und der Kohlenstoff vieratomig ist, so können drei Affinitäten des letzteren durch die drei wirksamen Affinitäten eines Stickstoffatoms ausgeglichen werden. Die vierte bleibt frei, mit anderen Worten: das Radikal CN ist dreiatomig und monovalent, wie man es in folgender Figur sieht:



Ein solches Radikal existirt in der That, die Gruppe von Verbindungen, welche ihm entsprechen, sind sehr wichtig. Man hat es Cyan genannt und stellt es in der Formel der Körper, in deren Constitution es eine Rolle spielt, durch das Symbol Cy=CN dar.

Der Cyan lässt sich als ein zusammengesetztes Radikal mit den Funktionen der Haloidmetalloide Chlor, Brom, Jod und Fluor ansehen.

Das freie Cyan hat, wie das Chlor, Brom und Jod ein doppeltes Molekül und entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$. Lässt man in seinem Mole-

kül, an die Stelle der Gruppe CN einmal ein Atom Wasserstoff oder ein Atom Metall eintreten, so erhält man die Cyanwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}$ oder ein Metallcyanid $\left.\begin{matrix}CN\\M'\end{matrix}\right\}$. Wird das Cyan durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt, so entsteht Chlor-, Brom- und Jodcyan.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Cy\\J\end{matrix}\right\}$$

Auch kann das Cyan theilweise oder ganz an die Stelle des Wasserstoffs im Wasser, Schwefelwasserstoff etc. eintreten. Es entsteht dann die Cyansäure $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$, Sulfocyansäure (Schwefelcyanwasserstoffsäure) $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$. Auch sind einige der entsprechenden Selenverbindungen bekannt.

Ebenso kennt man Verbindungen, welche cyanhaltig sind und in ihrer Constitution dem Wasserstoffsuperoxyd $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ entsprechen.

Auch im Ammoniak kann das Cyan zum Theil oder ganz an Stelle des Wasserstoffs treten, man erhält die Verbindungen:

Cyanamid . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Dicyanamid . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\H\end{matrix}\right\}N$

Tricyanamid . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\right\}N$

Man kann ferner auch den Wasserstoff oder das Hydroxyl der mehratomigen Alkohole durch Cyan ersetzen und erhält die Cyanhydrine, welche den Chlorhydrinen und Bromhydrinen vollständig analog sind.

So entspricht dem Glycol $C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ das Cyanhydrin $C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\Cy\end{matrix}\right.$ und das Dicyanhydrin oder Aethylencyanid $C_2H_4''\left\{\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right.$.

Hiermit hört aber die Geschichte der Cyanverbindungen noch nicht auf, sie haben die besonders hervortretende Eigenschaft, eine grosse Anzahl von Polymeren zu liefern. Dem freien Cyan $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$ entspricht das Paracyan, ein schwarzer Körper, dessen Condensationsgrad unbekannt, der aber gewiss ein Polymer des Cyans, $\left.\begin{matrix}Cy_n\\Cy_n\end{matrix}\right\}$ ist.

Ein Polymer der Cyanwasserstoffsäure kennt man nicht, dagegen besitzen die Cyanide die Eigenschaft, Doppelcyanide zu bilden. Von diesen Körpern sind manche den Doppelchloriden ähnlich, andere lassen sich aber in Folge ihres Verhaltens nicht mit diesen Verbindungen in Zusammenhang bringen. Sie scheinen nicht durch eine Anlagerung zweier Moleküle entstanden zu sein, sondern bilden eher eine wahre atomistische Verbindung, ein condensirtes Cyanid $\left.\begin{matrix}Cy_n\\M_n\end{matrix}\right\}$.

Dem Chlorid CyCl, welches in gasförmiger und flüssiger Modification bei gewöhnlicher Temperatur (die Existenz der Gasmodification ist nicht ganz zweifellos) vorkommt, entspricht ein festes Chlorid $\left.\begin{matrix}Cy_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ von dreifacher Condensation. Die condensirten Brom- und Jodcyane sind bis jetzt noch unbekannt.

Der Cyansäure $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$ entspricht die Dicyansäure $\left.\begin{matrix}Cy_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ und die Tricyansäure oder Cyanursäure $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. Ausserdem giebt es noch einen, Cyamelid genannten, Körper, welcher auch als ein Polymer der Cyansäure angesehen werden muss, dessen Condensationsgrad aber bis jetzt noch unbekannt ist.

Dem Cyanamid entspricht ein Polymer, das Melamin und das ihm isomere Melam $Cy_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$, durch Substitution von drei OH für $3NH_2$ mit Hülfe von Alkalien, lässt sich dieses Triamid in Cyanursäure und Ammoniak umwandeln. Diese Substitution kann aber auch stufenweise vor sich gehen, es bilden sich dann die Zwischenkörper, das Ammelin $Cy_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\OH\end{matrix}\right.$ und das Ammelid $Cy_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, ferner auch die Sulfomellonsäure $Cy_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\SH\\SH\end{matrix}\right.$, wenn man die Gruppe SH für OH einführt.

Schliesslich kann NH_2 durch Chlor ersetzt werden; man erhält das Chlorcyanamid $Cy_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\Cl\end{matrix}\right.$.

Dem Dicyanamid $\left.\begin{matrix}Cy_2\\H\end{matrix}\right\}N$ entspricht das Hydromellon $(Cy_2)_3\left\{\begin{matrix}(NH)''\\(NH)''\\(NH)''\end{matrix}\right.$

und die Cyamelursäure $(Cy_2)_3\left\{\begin{matrix}(NH)''\\(NH)''\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ oder $(Cy_2)_3\left\{\begin{matrix}N'''\\OH,\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, je nachdem man die von Liebig diesem Körper zugetheilte Formel $C_6H_3N_7O_3$, oder die Gerhardt'sche Formel $C_6H_4N_8O_2$ annimmt.

Das Tricyanamid ist unbekannt.

Durch Versuche von Gauthier und von Gal ist die Dreiwerthigkeit des Cyans erwiesen, da diese Chemiker gefunden haben, dass die meisten Cyanverbindungen, wie Cyanwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffäther, Cyansäureäther, in der Weise des Ammoniaks HCl, HBr und HJ unter Bildung von krystallinischen Verbindungen fixiren können.

Freies Cyan. Dieses lässt sich aus dem Oxamid durch Wasserentziehung darstellen.

$$\underset{\text{Oxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2} = \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} + \underbrace{C_2N_2 = \left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}}_{\text{Cyan.}}$$

Gewöhnlich stellt man es durch trockne Destillation des Quecksilbercyanids dar.

$$\underset{\text{Quecksilbercyanid.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy_2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg} + \underset{\text{Cyan.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}}$$

Es bildet sich hierbei stets ein schwarzer Rückstand, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Cyan hat und beim Erhitzen in einer nicht einwirkenden Atmosphäre in ersteres übergeht; dieser Körper heisst Paracyan $\left.\begin{matrix}Cy_n\\Cy_n\end{matrix}\right\}$.

Das Cyan ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches bei — 25 bis 30° flüssig, unter — 34° fest wird. Es ist in Wasser wenig löslich, löslicher in Alkohol. Erhitzt man Cyan mit einem Alkalimetall, so bildet sich ein Metallcyanid.

$$\underset{\text{Cyan.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kalium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Kaliumcyanid.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kaliumcyanid.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}}$$

Mit kaustischem Kaliumhydrat entsteht ein Gemenge von Cyanat und Cyanid, gerade wie sich beim Chlor unter denselben Verhältnissen ein Gemenge von Chlorid und Hypochlorit bildet.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Cyan. Kalium-hydrat. Kalium-cyanid. Kalium-cyanat. Wasser.

Das Cyan verbindet sich direkt mit vielen organischen Basen zu neuen Basen. Unter den Zersetzungsprodukten dieser cyanhaltigen Basen findet sich stets Oxalsäure. Diese Thatsache ist verständlich, da das Cyan Ammoniumoxalat weniger 4 Mol. Wasser ist.

Das Cyan kann sich direkt mit einem oder zwei Molekülen Schwefelwasserstoff vereinigen, es entstehen die Verbindungen $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ und $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$.

Cyanwasserstoffsäure. Die beste Methode zur Herstellung reiner Cyanwasserstoffsäure besteht darin, dass man einen Strom von vollständig trockenem Schwefelwasserstoff durch ein mit getrocknetem Quecksilbercyanid gefülltes Rohr leitet, welches man auf einem Sandbade erhitzt; man fängt die sich entwickelnde Säure in einem abgekühlten Recipienten auf.

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = Hg''S + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}\right)$$

Quecksilber-cyanid. Schwefel-wasserstoff. Quecksilber-sulfid. Cyan-wasserstoff.

In dem Grade, in welchem die Zersetzung des Quecksilbercyanids fortschreitet, schwärzt sich die Masse im Rohr. Will man ganz reine Säure erhalten, so muss man den Versuch unterbrechen, während noch weisses unzersetztes Cyanid in dem vorderen Theil der Röhre ist. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würden sich Spuren von Schwefelwasserstoff in der Cyanwasserstoffsäure auflösen.

Die Blausäure wird am vortheilhaftesten aus dem (später erwähnten) gelben Blutlaugensalz, Ferrocyankalium, mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Das Blutlaugensalz wird erst beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt und giebt nur die Hälfte seines Cyans als Blausäure ab; die andere Hälfte bleibt, neben Kaliumsulfat, in Verbindung mit allem Eisen und einem Theil des Kaliums als weisser, an der Luft schnell blau werdender, pulverförmiger Rückstand, Ferrocyaneisenkalium $Cy_6Fe_2K_2$.

Man bringt für concentrirtere Säure 10 Theile grob gepulvertes Blutlaugensalz, 6 Theile englische Schwefelsäure und 14 Theile Wasser (Wöhler), für verdünntere Säure 10 Theile Blutlaugensalz, 6 Theile

Schwefelsäure und 30—40 Theile Wasser (Gmelin) in einen mit Kühlrohr versehenen Kolben und destillirt. Die Gleichung, nach der die Umsetzung vor sich geht, ist:

$$2K_4(FeCy_6)^{IV} + 3H_2SO_4 = 6CyH + Cy_6Fe_2K_2 + 4K_2SO_4$$

Gelbes Blutlaugensalz. — Schwefelsäure. — Cyanwasserstoff. — Ferrocyaneisenkalium. — Kaliumsulfat.

Auch durch Zerlegung des Kaliumcyanids mit Chlorwasserstoffsäure lässt sich Blausäure darstellen.

Die Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, ist eines der stärksten Gifte die man kennt, sie wirkt augenblicklich, ein Tropfen reicht hin, um einen Hund zu tödten.

Die Cyanwasserstoffsäure siedet bei 26,5° und lässt sich durch eine Kältemischung in den festen Zustand überführen. Ihr spec. Gewicht bei 18° beträgt 0,6967. In wasserfreiem Zustande lässt sich die Blausäure, besonders am Licht, nur schwer aufbewahren. Ihre Zersetzungsprodukte sind nicht wohl untersucht. Mit Wasser verdünnt, besser noch mit Mineralsäuren versetzt, erhält sich die Blausäure längere Zeit.

Mit Kaliumhydrat und Ferrosalz, welches auch Ferrisalz enthält, liefert die Blausäure einen blauen Niederschlag. Dieser ist gewöhnlich mit dem gleichzeitig gefällten Eisenhydrat gemengt, setzt man aber Salzsäure hinzu, so löst sich das Eisenhydrat, während ein schöner blauer Niederschlag von Berlinerblau zurückbleibt, den man als Erkennungsmittel für die Gegenwart von Blausäure in einem Gemenge benutzt.

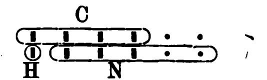
Bei der Behandlung mit wasserabgebenden Mitteln, wie Kaliumhydrat, oder verdünnter Schwefelsäure, oder Chlorwasserstoffsäure, absorbirt die Cyanwasserstoffsäure Wasser und man erhält Ammoniumformiat, bezüglich die Zersetzungsprodukte dieses Salzes mit dem angewandten Reagenz.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix}CHO\\NH_4\end{matrix}\right\}O$$

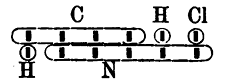
Cyanwasserstoffsäure. — Wasser. — Ammoniumformiat.

Nach Gauthier verbindet sich die Blausäure direkt mit Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure zu krystallinischen Verbindungen CNH.HCl und CNH.HJ. Diese Verbindungen erklären sich einfach:

Wenn die Cyanwasserstoffsäure nach unserer Hypothese



ist, so ergiebt sich die Zusammensetzung des Chlorhydrats folgendermaassen:



Metallcyanide. Die Cyanwasserstoffsäure kann ihren Wasserstoff unter Bildung von Cyaniden gegen Metall austauschen. Diese Cyanide enthalten das Cyanradikal so oft, als durch die Zahl des Substitutionswerths des Metalls in den gebildeten Verbindungen ausgedrückt wird.

Die Metallcyanide vereinigen sich unter sich zu Doppelcyaniden. Häufig sind derartige Cyanide wahre Doppelcyanide, in welchen man mit Hülfe passender Reagentien die beiden constituirenden Metalle nachweisen kann. In diese Klasse gehören beispielsweise das Kaliumcadmiumcyanid, das Kaliumsilbercyanid etc.

Andererseits sind es Verbindungen, in welchen eines der Metalle, ohne Zerstörung des Moleküls, nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden kann. In letzterem Falle nimmt man an, dass das eine der Metalle mit dem Stickstoff zu einem zusammengesetzten Radikal vereinigt ist, welches sich mit dem andern Metall verbindet. Man bezeichnet derartige Körper mit Namen, die, obwohl sie ihre Zusammensetzung andeuten, zugleich ihre Auffassung als Doppelcyanide ausschliessen.

In diese Klasse gehören die Ferrocyanide, die Ferricyanide, die Kobaltocyanide, die Nickelocyanide, die Cuprocyanide und die Platincyanide. Wir betrachten die beiden erstgenannten eingehender.

Ferrocyanide. Fällt man ein Maximumeisensalz durch einen Ueberschuss von Alkalicyanid, so bildet sich ein Niederschlag, der sich alsbald wieder auflöst. Beim Verdampfen hinterlässt die Flüssigkeit schöne gelbe Krystalle von Kaliumferrocyanid (Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz). Diese Krystalle haben die Formel $Fe''Cy_2.4KCy+6aq$. Die aufgeführte Formel, in welcher das Salz als Doppelcyanid aufgefasst wird, ist indessen weniger annehmbar, als die Formel $(FeCy_6)^{IV}K_4+6aq$, in welcher das Kalium als mit dem vieratomigen Radikal $(FeCy_6)$ vereinigt gedacht wird.

Das Kaliumferrocyanid ist neutral, nicht giftig und in Wasser leicht löslich. Seine Lösung giebt mit den meisten Metalllösungen Niederschläge, welche sich nach ihrer Zusammensetzung von dem Ferrocyankalium durch Substitution eines andern Metalls für Kalium ableiten lassen.

$$(FeCy_6)^{IV}K_4 + 2\left[\begin{matrix}(NO_2)_2 \\ Pb''\end{matrix}\Big\} O_2\right] = (FeCy_6)^{IV}Pb_2 + 4\left(\begin{matrix}NO_2' \\ K\end{matrix}\Big\} O\right)$$

Kalium-ferrocyanid. Blei-nitrat. Blei-ferrocyanid. Kalium-nitrat.

Bei der Behandlung des gelben Blutlaugensalzes mit Chlorwasserstoffsäure tritt Wasserstoff an Stelle des Kaliums und man erhält weisse, krystallinische Blättchen von Ferrocyanwasserstoffsäure.

Giesst man eine Lösung von Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoffsäure zu einer Ferrisalzlösung, so bildet sich ein blauer Niederschlag, Berlinerblau. Um über die Constitution dieses Körpers klar zu werden, muss man annehmen, dass die Ferrisalze ein Doppelatom Eisen Fe_2 enthalten, welches als sechsatomiges Radikal auftritt. Da dieses Doppelatom nur an die Stelle von sechs Atomen Kalium und nicht weniger eintreten kann, das Kaliumferrocyanid aber deren nur vier enthält, so muss die Reaktion zwischen drei Molekülen Ferrocyanid und zwei Molekülen Ferrisalz vor sich gehen.

$$3\left[\begin{matrix}(FeCy_6)^{IV} \\ K_4\end{matrix}\Big\}\right] + 2\left[\begin{matrix}Fe_2^{VI} \\ (SO_2)''_3\end{matrix}\Big\} O_6\right] = 6\left(\begin{matrix}SO_2'' \\ K_2\end{matrix}\Big\} O_2\right)$$

Kalium-ferrocyanid. Ferrisulfat. Kalium-sulfat.

$$+ (FeCy_6)_3(Fe_2)_2$$

Ferriferrocyanid (Berlinerblau.)

Wendet man bei diesem Versuch anstatt des Ferrisalzes ein Ferrosalz an, so wirkt ein Molekül Ferrocyanid auf zwei Moleküle Ferrosalz ein; es entsteht ein Ferroferrocyanid.

$$(FeCy_6)^{IV}K_4 + 2\left(\begin{matrix}SO_2'' \\ Fe''\end{matrix}\Big\} O_2\right) = 2\left(\begin{matrix}SO_2'' \\ K_2\end{matrix}\Big\} O_2\right) + (FeCy_6)^{IV}Fe''_2$$

Kalium-ferrocyanid. Ferrosulfat. Kalium-sulfat. Ferro-ferrocyanid.

Das Ferroferrocyanid wandelt sich in der Luft in ein Gemenge von Berlinerblau und Eisenoxyd um.

$$6[(FeCy_6)^{IV}Fe_2] + 3\left(\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\Big\}\right) = 2[(FeCy_6)_3(Fe_2)_2] + 2\,Fe_2O_3)$$

Ferro-ferrocyanid. Sauerstoff. Ferriferrocyanid (Berlinerblau.) Eisen-sesquioxyd.

Das Berlinerblau wird industriell stets nach der letzten Methode dargestellt. Will man aus dem käuflichen Berlinerblau die Verbindung rein darstellen, so muss man dasselbe pulverisiren und das Pulver zur Lösung des beigemengten Eisenoxyds mit Chlorwasserstoffsäure waschen.

Ferricyanide. Lässt man einen Chlorstrom auf die Lösung von Ferrocyankalium einwirken, so entsteht Kaliumchlorid und ein neuer, roth gefärbter Körper, den man durch wiederholte Krystallisationen von dem Kaliumchlorid trennt. Der rothe Körper wird Kaliumferricyanid, Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, genannt. Als Doppelcyanid aufgefasst würde seine Formel $(Fe_2Cy_6).6KCy$ sein, allein man kann es als solches nicht auffassen und muss ihm vielmehr die Formel $(Fe_2Cy_{12})^{VI}K_6$ zutheilen, indem man es als eine Vereinigung von Kalium mit dem sechsatomigen Radikal Ferricyan auffasst. Die Reaktion, nach welcher dieses Salz entsteht, findet in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck:

$$\underset{\text{Kalium-ferrocyanid.}}{2(FeCy_6)^{IV}K_4} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Kalium-chlorid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Kalium-ferricyanid.}}{(Fe_2Cy_{12})^{VI}K_6}$$

Wie man sieht, vereinigen sich bei der Reaktion zwei vieratomige Radikale, unter Austausch von zwei Atomigkeiten und liefern die sechsatomige Gruppe $(Fe_2Cy_{12}) = 2(FeCy_6)$.

Das Kaliumferricyanid tauscht durch doppelte Zersetzung sein Kalium gegen andere Metalle aus; tritt Eisen ein, so erhält man einen blauen unlöslichen Körper $(Fe_2Cy_{12})Fe_3$, das sogenannte Turnbullblau; dieses darf nicht mit dem Berlinerblau verwechselt werden.

Lösliche Ferricyanide geben mit Ferrisalzen keinen Niederschlag.

Zersetzt man Bleiferricyanid mit Schwefelsäure, so bildet sich Ferricyanwasserstoffsäure $(Fe_2Cy_{12})H_6$, braune, sehr veränderliche, kystallinische Nadeln, und Bleisulfat.

Bei allen diesen Verbindungen lässt sich das Eisen durch seine gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen; ferner gehen sie mit Metallsalzen durch doppelte Zersetzung Verbindungen ein und können ihr Metall auch gegen Wasserstoff austauschen; ausserdem sind sie neutral und nicht giftig.

Die wahren Doppelcyanide enthalten dagegen niemals Wasserstoff an Stelle eines Metalls, sind alkalisch und lassen sich durch passende Reagentien stets die beiden Metalle, welche sie enthalten, nachweisen. Durch diese Verschiedenheit in ihrem Verhalten unter-

scheiden sich die in Rede stehenden Salze in schlagender Weise von den Doppelcyaniden.

Das Kobalt bildet Verbindungen, die Cyanokobaltide, welche den Ferricyanverbindungen entsprechen, z. B. das Kobaltidcyankalium $(Co_2Cy_{12})^{VI}K_6$, das Nickel dagegen bildet Verbindungen, die den Ferrocyaniden entsprechen. Hierher gehört beispielsweise das Nickelocyankalium $(NiCy_6)^{IV}K_4$.

Zink, Cadmium, Magnesium etc. liefern keine Verbindungen dieser Art. Aus diesem Grunde darf man das Nickel der Gruppe des Eisens und des Kobalts und nicht der Gruppe des Magnesiums zuzutheilen.

Chrom und Mangan geben Verbindungen, welche den Ferricyaniden analog sind.

Platin liefert zwei Reihen von cyanhaltigen Verbindungen, die Platincyanide $(PtCy_4)M'_2$ und die Sesquiplatincyanide $(Pt_2Cy_{10})M'_4$.

Dem Kupfer entsprechen die Cuprocyanide $(CuCy_4)M'_2$ etc.

Cyanwasserstoffäther. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Cyankalium mit dem Chlor- oder Bromwasserstoffäther eines Alkohols, so bildet sich Kaliumchlorid und ein Cyanwasserstoffäther.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cy \end{matrix}\right\}$$

Aethylchlorid. Kaliumcyanid. Kaliumchlorid. Aethylcyanid.

Diese Methode ist eine allgemeine, die unabhängig von der Atomigkeit des Alkohols gelingt, dessen Cyanwasserstoffäther man verwendet. Man hat auf diesem Wege ebensowohl den Cyanwasserstoffäther des Alkohols als das Mono- und Dicyanhydrin des Glycols erhalten.

Zur Darstellung des Cyanwasserstoffäthers der einatomigen Alkohle kann man auch die Alkalisalze ihrer sauren Aether mit Kaliumcyanid destilliren.

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ C_2H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Cy \\ K \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cy \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Kaliumäthylsulfat. Kaliumcyanid. Aethylcyanid. Kaliumsulfat.

Der Cyanwasserstoffsäureäther der einatomigen Alkohole nehmen bei der Behandlung mit wasserabgebenden Mitteln, z. B. beim Kochen mit einer alkoholischen Kaliumhydratlösung zwei Moleküle Wasser auf und gehen in die Ammoniumsalze von Säuren über, die in der Reihe um einen Grad höher stehen, als die, zu welchen die Aether gehören,

oder man erhält vielmehr unter Ammoniakentwickelung die Kaliumverbindung dieser Säuren.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aethylcyanid. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumpropionat. Ammoniak.

Die Cyanwasserstoffäther der mehratomigen Alkohole erleiden eine ähnliche Umwandlung, sie absorbiren so oftmals $2H_2O$, als sie das Radikal Cyan enthalten. Die hierbei entstehenden Säuren gehören zur Reihe, welche von denjenigen, zu welchen die angewandten Aether gehörten, durch eine Zahl von so oft Mal CH_2 unterschieden sind, als in diesen Aethern Cyanradikale enthalten sind.

$$C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\CO_2K\end{matrix}\right. + NH_3$$

Glycolcyanhydrin. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumlactat. Ammoniak.

$$C_2H_4''\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = C_2H_4''\left\{\begin{matrix}CO_2K\\CO_2K\end{matrix}\right.$$

Aethylencyanid. Kaliumhydrat Wasser. Kaliumsuccinat.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$$

Ammoniak.

Ferner lassen sich die Cyanwasserstoffäther der Alkohole noch darstellen, indem man die Ammoniumsalze oder Amide der entsprechenden Säuren mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. Das Ammoniumsalz verliert zwei, das Amid ein Molekül Wasser und geht in den Cyanwasserstoffäther über.

Das **Cyanmethyl,** Acetonitril $CH_3.CN$ entsteht (neben Isocyanmethyl) bei trockner Destillation von Kaliummethylsulfat mit Kaliumcyanid, oder auch bei Behandlung des Ammoniumacetats mit Phosphorsäureanhydrid. Es ist eine farblose, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die bei 77° siedet.

Das **Cyanäthyl,** Propionitril C_2H_5CN lässt sich wie die andern hierher gehörigen Körper aus Cyankalium und Kaliumäthylsulfat,

aus Ammoniumpropionat oder aus Jodäthyl und Kaliumcyanid darstellen. Es ist ein bei 82⁰ siedendes Oel, welches in Wasser kaum löslich ist. Bei Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl bildet sich eine Base, das Kyanäthin $C_9H_{15}N_3 = (C_3H_5)'''N_3$ [Frankland und Kolbe].

In dieser Reihe sind ferner noch das **Cyanpropyl**, oder Butyronitril, dann das **Cyanbutyl**, Valeronitril und das **Cyanamyl**, Capronitril näher untersucht.

Das **Cyanallyl** $C_3H_5.CN$ entsteht bei Einwirkung von Jodallyl auf Cyansilber und ist eine wasserhelle, zwischen 96^0 und 106^0 siedende Flüssigkeit.

In der aromatischen Reihe ist das **Cyanphenyl**, Benzonitril $C_6H_5.CN$ die wichtigste Verbindung; es entsteht bei der trockenen Destillation des Ammoniumbenzoats oder auch der Hippursäure. Es ist ein farbloses, bittermandelölartig riechendes Oel, das bei 191^0 siedet, ein specifisches Gewicht von 1,007 bei 15^0 hat, wenig in Wasser und in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich ist.

Isonitrile. — Die Blausäure zerfällt unter dem Einfluss des Wassers in Ameisensäure und Ammoniak. Die Untersuchungen, die man mit den Homologen der Blausäure angestellt hat, ergaben früher nur eine Art der Zersetzung; das an der Stelle des Wasserstoffs der Cyanwasserstoffsäure befindliche Alkoholradikal tritt bei den sogenannten Nitrilen in der Ameisensäure aus und bildet eine höhere Säure; beispielsweise entsteht aus dem Cyanmethyl, dem einfachsten Homolog der Blausäure, bei Wasseraufnahme Ammoniak und Methylameisensäure, d. h. Essigsäure.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Blausäure. Wasser. Ameisensäure. Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C.CH_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Cyanmethyl. Wasser. Methylameisensäure (Essigsäure.) Ammoniak.

Die eine derartige Umwandlung erleidenden Cyanverbindungen der Alkoholradikale hat man als Nitrile bezeichnet; sie wurden von

Pelouze entdeckt und von Kolbe, Frankland, sowie von Dumas, Malaguti und Leblanc eingehender untersucht.

Theoretisch ist aber bei den Cyanverbindungen der Alkoholradikale noch eine andere Umsetzung denkbar; es kann das Alkoholradikal nicht in der Ameisensäure, sondern in dem Ammoniak austreten; es entsteht dann Ameisensäure und ein zusammengesetztes Ammoniak, im Fall des Cyanmethyls Methylammoniak, d. h. Methylamin.

$$\left.\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Cyanmethyl. Wasser. Ameisensäure. Methylammoniak. (Methylamin.)

Diese neue Klasse von Verbindungen, die man passend als Isonitrile bezeichnen kann, ist neuerdings von Hofmann entdeckt worden, welcher sowohl einige ihrer Glieder in der Fettsäurereihe, als in der aromatischen Reihe dargestellt hat.

Hofmann modificirte den Versuch von Cloëz, nach dem aus Ammoniak und Chloroform Cyanwasserstoffsäure entsteht, und fixirte die gebildete Blausäure mit Kaliumhydrat; als er den Versuch mit Ammoniakderivaten anstellte, erhielt er Körper, deren Eigenschaften sie als die Isonitrile charakterisirten.

In der Fettsäurereihe hat er vorzüglich das Isocyanäthyl und das **Isocyanamyl** untersucht; wir betrachten letzteres eingehender.

Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat Amylamin und Chloroform, so bildet sich Isocyanamyl nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N + C\left\{\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = C_6H_{11}N + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Amylamin. Chloroform. Kaliumhydrat. Isocyanamyl. Kaliumchlorid.

$$+ 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Wasser.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt und bei 137° siedet, von Alkalien wenig angegriffen wird, mit Säuren augenblicklich in Amylamin und Ameisensäure zerfällt:

$$C_6H_{11}N + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Isocyanamyl. Wasser. Ameisensäure. Amylamin.

Das Isocyanamyl zeichnet sich, wie alle in diese Klasse gehörigen Verbindungen, durch seinen furchtbaren, den Schlund reizenden, Geruch aus.

Diese Körper entstehen nicht blos durch Einwirkung von Chloroform auf die primären Monamine, sondern gleichzeitig mit den eigentlichen Nitrilen bei der Destillation der methyl-, äthyl- und amylschwefelsauren Salze mit Kaliumcyanid, ebenso bei Einwirkung der Jodwasserstoffäther auf Cyansilber.

In letzterem Falle bilden sich Jodsilber und Verbindungen von Cyansilber mit den Isonitrilen, die man durch Destillation trennt.

Für den Fall des Amylamins verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\CN\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\} + \underbrace{AgCN.C_5H_{11}CN}$$

Jodamyl. Cyansilber. Jodsilber. Verbindung von Cyansilber mit Isocyanamyl.

Ein Theil des gebildeten Isocyanamyls zerfällt bei der Destillation weiter in Amylen und Blausäure nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\CN\end{matrix}\right\} = C_5H_{10} + \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}$$

Isocyanamyl. Amylen. Blausäure.

Von den Verbindungen der aromatischen Reihe gehen wir näher auf das Isocyanphenyl ein.

Isocyanphenyl. Eine Mischung von Chloroform, Anilin und alkoholischem Kaliumhydrat liefert bei der Destillation ein Oel, dessen Hauptbestandtheil neben Anilin, Chloroform etc. das Isocyanphenyl ist.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + C\left\{\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. = C_7H_5N + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Anilin. Chloroform. Isocyanphenyl. Chlorwasserstoff.

Durch Behandlung mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure trennt man das Anilin, entwässert mit festem Kaliumhydrat und

destillirt, wobei das Isocyanphenyl als eine, in auffallendem Lichte blaue, in durchfallendem Lichte grüne Flüssigkeit übergeht.

Das Isocyanphenyl lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sein Siedepunkt liegt bei 167⁰; sein Geruch ist sehr unangenehm, seine Dämpfe erzeugen auf der Zunge einen äusserst bitteren Geschmack und wirken ähnlich der Blausäure auf den Schlund.

Das Isocyanphenyl verbindet sich mit Leichtigkeit mit anderen Cyaniden, besonders schön krystallisirt seine Verbindung mit Cyansilber.

Mit Säuren behandelt, geht das Isocyanphenyl in Ameisensäure und Anilin über.

$$\underset{\text{Isocyanphenyl.}}{C_7H_5N} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ameisensäure.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

Ein Vergleich der Eigenschaften der Isonitrile mit den Nitrilen stellt grosse Unterschiede in ihrem Verhalten heraus.

1) Säuren sind ohne Einfluss auf die Nitrile.

Die Isonitrile werden durch dieselben in Ameisensäure und die Base zersetzt, die Ammoniak darstellt, in welchem ein H durch das Alkoholradikal des Isonitrils ersetzt ist.

2) Alkalien zersetzen die Nitrile in Ammoniak und eine Säure, die sich als Ameisensäure auffassen lässt, in welcher ein Radikal an Stelle eines H im Alkoholradikal getreten ist.

Die Isonitrile werden durch Alkalien nur schwierig verändert.

3) Die Siedepunkte der Isonitrile sind von denen der Nitrile verschieden. Das Isocyanamyl siedet bei 147⁰, also 8⁰ niedriger als das Capronitril; das Isocyanphenyl siedet bei 167⁰, während der Siedepunkt des Benzonitrils bei 191⁰ liegt.

Wie bekannt, geht das eigentliche Cyanphenyl, das von Fehling entdeckte Benzonitril durch Wasseraufnahme in Benzamid über:

$$\underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Benzamid.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

und dann assimilirt es ein zweites Molekül Wasser, um sich in Benzoësäure zu verwandeln:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Benzamid. Wasser. Benzoësäure. Ammoniak.

Entsprechende Mittelglieder finden sich auch bei dem Isocyanphenyl, und zwar kommen hier zwei vor; zuerst bildet sich, unter Wasseraufnahme, eine von Hofmann Methenyldiphenyldiamin genannte Base, die weiter in Phenylformamid und Anilin zerfällt; das Phenylformamid geht dann ebenfalls in Ameisensäure und Anilin über.

Durch Behandlung des Ammoniumcaproats mit Phosphorsäureanhydrid erhält man Capronitril.

Es ist nicht gelungen, auf analoge Weise aus dem ameisensauren Amylamin Isocyanamyl zu erhalten.

Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$2(C_7H_5N) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

Isocyanphenyl. Wasser. Ameisensäure. Methenyldiphenyldiamin.

$$\left.\begin{matrix}(CH)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Methenyldiphenyldiamin. Wasser. Phenylformamid. Anilin.

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Phenylformamid. Wasser. Ameisensäure. Anilin.

Chlorcyan. Bringt man feuchtes Quecksilbercyanid in einen mit Chlor gefüllten Ballon, so entsteht gasförmiges Chlorcyan $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$.

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Hg''\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Quecksilbercyanid. Chlor. Chlorquecksilber. Chlorcyan.

Das gasförmige Chlorcyan wird bei — 18° fest, schmilzt bei — 15° und siedet bei — 12° unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck. Wasser löst davon sein 25faches, Aether sein 50faches und Alkohol sein 100faches Volum. Die Lösungen des Chlorcyans sind sehr giftig. Füllt man Röhren mit gasförmigen Chlorcyan, schmilzt sie zu und lässt sie stehen, so verwandelt sich der Inhalt langsam in festes Chlorcyan.

Durch Alkalien geht das Chlorcyan in Chlorid und Cyanat oder vielmehr in Chlorid, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak über. Die beiden letzteren Körper sind Produkte der sekundären Einwirkung des Alkalis auf das gebildete Cyanat.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorcyan. Kaliumhydrat. Kaliumcyanat. Kaliumchlorid. Wasser.

Leitet man einen Chlorstrom in concentrirte, auf 0° erkaltete Blausäure, so bemerkt man in einem gewissen Moment eine leichtere Schicht auf der Flüssigkeit, welche eine Verbindung von Chlorcyan mit Cyanwasserstoffsäure ist. Nach dem Waschen mit Eiswasser und nach dem Trocknen hat diese Verbindung die Zusammensetzung $(CyCl)_2HCy$ und siedet bei 20°. Mengt man sie in einem erkalteten Recipienten mit Quecksilberoxyd, destillirt und lässt die Dämpfe über Calciumchlorid gehen, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei 15° flüchtig ist, bei — 5 bis — 6° fest wird, nicht brennbar ist und die Formel CyCl besitzt.

Längere Zeit war man der Meinung, dass dieser Körper die doppelte Formel Cy_2Cl_2 besässe, allein die in der Neuzeit ausgeführte Dampfdichte hat dargethan, dass er, wie das gasförmige Chlorcyan, die einfache Formel $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$ besitzt. Das reine, flüssige Chlorcyan lässt sich lange aufbewahren, stellt man es aber dar, indem man Chlor in verdünnte Cyanwasserstoffsäure leitet und dann destillirt, ohne es mit Eiswasser zu waschen oder mit Quecksilberoxyd zu behandeln, so geht das Produkt, welches man erhält, sehr bald in festes Chlorcyan über.

Das feste Chlorcyan $\left.\begin{matrix}Cy_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ erhält man durch die Einwirkung von Chlor im Ueberschuss auf wasserfreie Cyanwasserstoffsäure. Dieser Körper besteht aus glänzenden Nadeln, hat ein spec. Gew. von 1,32, schmilzt bei 140° und siedet bei 190°, in Wasser ist es wenig löslich, seine Lösung ist sehr giftig; in Alkohol und Aether löst es sich

sehr leicht. Die alkoholische Lösung geht sehr bald in Salzsäure und Cyanursäure über.

$$\left.\begin{matrix}Cy_3\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Festes Chlorcyan. Wasser. Cyanursäure. Chlorwasserstoff.

In Gegenwart eines Alkalis geht diese Umwandlung augenblicklich vor sich.

Einige Chemiker zweifeln heut zu Tage an der Existenz des gasförmigen Chlorcyans, indem sie dasselbe als mehr oder weniger unreine Dämpfe der flüssigen Verbindung ansehen.

Brom- und Jodcyan $\left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}Cy\\J\end{matrix}\right\}$. Man erhält diese Körper durch Einwirkung von Brom oder Jod auf Quecksilbercyanid. Die Gleichungen, welche von ihrer Bildung Rechenschaft geben, sind, mutatis mutandis, mit den die Bildung des Chlorids darstellenden identisch.

Die chemischen Eigenschaften des Brom- und Jodcyans sind dieselben, wie die des Chlorcyans. Condensirte Bromide und Jodide sind nicht bekannt.

Das Bromcyan ist fest und schmilzt nach den Angaben Vieler bei $+ 4^0$, nach Anderen bei höheren Temperaturen. Hieraus könnte man auf die Existenz mehrerer verschiedener Bromide schliessen, die verwechselt worden sind.

Das Jodid verflüchtigt sich bei $+ 45^0$ ohne Rückstand.

Cyansäure $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$. Das Kaliumcyanat wird dargestellt, indem man getrocknetes Ferrocyanid mit Mangansuperoxyd vermischt und auf einer Eisenplatte erhitzt, man zieht dann mit kochendem Alkohol aus. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten Krystalle von Kaliumcyanat ab. Bei dieser Reaktion geht das Ferrocyanid durch die Wärme zunächst in Kaliumcyanid und Kohlenstoffeisen über und dann oxydirt sich das Cyankalium auf Kosten des Mangansuperoxyds.

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kaliumcyanid. Sauerstoff. Kaliumcyanat.

Aus den Cyaniden lässt sich die Cyansäure nicht darstellen, man muss zu diesem Zwecke Cyanursäure in einer kleinen Retorte destilliren.

$$\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 = 3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Cyanursäure. Cyansäure.

Die Cyansäure verwandelt sich nach längerem Stehen in eine feste, weisse Masse, das Cyamelid. Diese Umwandlung geht unter Freiwerden von Wärme vor sich, und lässt sich durch Destillation aus dem Cyamelid von neuem wieder Cyansäure darstellen. Mit Alkalien bildet die Cyansäure Cyanate. Erhitzt man diese Salze mit einem Ueberschuss von Base, so zerfallen sie in Alkalicarbonate und Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3$$

Kaliumcyanid. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumcarbonat. Ammoniak.

Durch Wasser erleidet die Cyansäure eine analoge Zersetzung.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + NH_3$$

Cyansäure. Wasser. Kohlensäureanhydrid. Ammoniak.

In diesem Falle entsteht auch Harnstoff, in Folge einer sekundären Wirkung des gebildeten Ammoniaks auf den noch unzersetzten Theil der Cyansäure.

Lässt man Cyansäure auf Alkohole einwirken, so bilden sich nicht Cyansäureäther, sondern Aether einer Säure $C_2H_4N_2O_3$, der Allophansäure.

Die Cyansäureäther stellt man durch Destillation des Alkalisalzes eines sauren Aethers mit Kaliumcyanat dar:

$$\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cy\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Kaliumcyanat. Kaliumäthylsulfat. Kaliumsulfat. Aethylcyanat.

Nach Gal verbinden sich auch die Cyanwasserstoffäther mit Wasserstoffsäuren. Die Cyansäureäther werden durch Alkalien analog der Cyansäure zersetzt. Da in letzterem Falle der typische Wasserstoff durch ein Alkoholradikal ersetzt wird, enthält das entstehende Ammoniak ein Alkoholradikal an Stelle eines Wasserstoffatoms.

Cyanätholin. Dieser Körper, der mit Aethylcyanat isomer ist, wurde von Cloëz durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholat erhalten.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cy\end{matrix}\right\}O$$

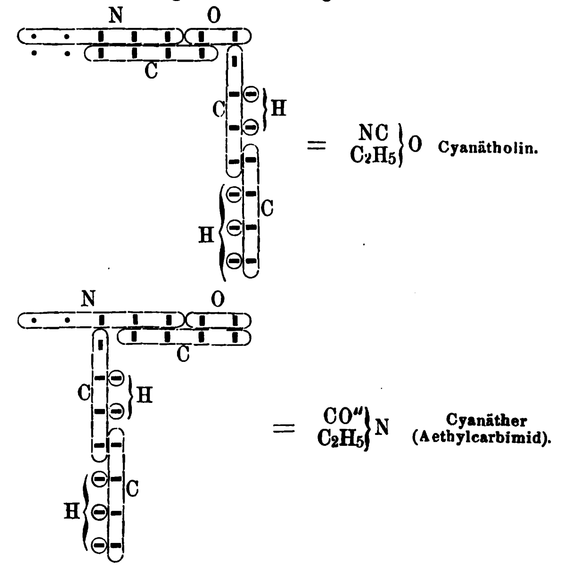
Natrium-äthylat. Chlor-cyan. Natrium-chlorid. Cyan-ätholin.

Er zerfällt bei der Behandlung mit Kaliumhydrat nicht, wie das von Wurtz entdeckte Aethylcyanat in Aethylamin und Kaliumcarbonat, sondern spaltet sich, wie die Aether im Allgemeinen, in Alkohol und Cyansäure oder deren Spaltungsprodukte, Ammoniak und Kohlensäureanhydrid.

Wasserstoffsäuren verbinden sich mit dem Cyanätholin nicht, sondern wandeln dasselbe in Chloräthyl oder Bromäthyl und Cyanursäure um, welche von der Condensation der Cyansäure herrührt.

Aus den erwähnten Thatsachen ergiebt sich, dass die Namen der Cyansäure und ihrer Aether wenig passend sind. Das Cyanätholin ist der wahre Aether der Cyansäure, in welchem das Radikal CN mit Hülfe des Sauerstoffs am Aethyl hängt. Die Cyansäureäther von Wurtz sind die Alkoholderivate des Carbimids $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N$.

Die Constitution des Cyanätholins und des Cyansäureäthers von Wurtz wird durch folgende Zeichnungen verdeutlicht:



Wahrscheinlich existiren noch Isomerien derselben Ordnung und man hat unter dem Namen der Cyanverbindungen auch solche Verbindungen zusammengefasst, die nicht alle das Radikal Cyan enthalten. Dieser Name müsste ausschliesslich denjenigen Körpern zugetheilt werden, welche Stickstoff enthalten, von dem drei Affinitäten durch Kohlenstoff gesättigt sind, während die vierte freie Affinität des Kohlenstoffs sich mit den verschiedenen Resten verbindet.

Diejenigen Verbindungen, in welchen nur zwei Affinitäten des Stickstoffs mit Kohlenstoff vereinigt sind, indem die dritte des Stickstoffs mit verschiedenen Radikalen und die beiden freien Affinitäten des Kohlenstoffs mit Sauerstoff verbunden sind oder frei bleiben, sind nicht Cyanverbindungen, sondern Carbimide oder analoge Körper.

Cyanursäure $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. Die beste Methode zur Darstellung dieser Verbindung besteht nach Wurtz darin, dass man einen Strom trocknen Chlors auf schmelzenden Harnstoff einwirken lässt.

$$\underset{\text{Harnstoff.}}{3CH_4N_2O} + \underset{\text{Chlor.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Cyanursäure.}}{\left.\begin{matrix}(CO'')_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{5\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Ammoniumchlorid.}}{\left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Stickstoff.}}{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}$$

Man löst das Ammoniumchlorid in kaltem Wasser und krystallisirt die Cyanursäure aus siedendem Wasser um.

Durch wasserabgebende Mittel zerfällt die Cyanursäure gerade wie die Cyansäure in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak.

Die Cyanursäureäther werden, wie die Cyansäureäther, durch Einwirkung saurer Aether auf die Cyanurate dargestellt. Durch Alkalien zerfallen sie, unter Bildung von Alkalicarbonat, in ein zusammengesetztes Ammoniakderivat. Die Reaktion ist dieselbe, wie die bei den Cyansäureäthern stattfindende, doch entstehen aus der Cyanursäure jedes Mal drei Moleküle des Spaltungsprodukts, während die Cyansäure nur ein einziges liefert.

Dicyansäure. Zwischen der Cyansäure $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$ und der Cyanursäure $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ liess sich die Existenz einer anderen Säure der Dicyansäure $\left.\begin{matrix}Cy_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ annehmen. Pönsgen hat diese Annahme zur Thatsache gemacht.

Zur Darstellnng der Dicyansäure erhitzt man Harnstoff mit Jodcyan auf 140°; es entsteht Cyancarbimid:

$$CH_4N_2O + \left.\begin{matrix}CN\\J\end{matrix}\right\} = CH_3(CN)N_2O + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$$

Harnstoff. Jodcyan. Cyancarbimid. Jodwasserstoff.

Das Cyancarbimid geht dann weiter bei der Einwirkung salpetriger Säure in Wasser, Stickstoff und Dicyansäure über.

$$CH_3(CN)N_2O + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(CN)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Cyancarbimid. Salpetrige Säure. Wasser. Stickstoff. Dicyansäure.

Die Dicyansäure ist eine zweibasische Säure, welche stark das Bestreben hat saure Salze zu bilden; mit wasserabgebenden Mitteln zerfällt sie wie die Cyansäure und die Cyanursäure in Ammoniak und Kohlensäureanhydrid.

Sulfocyansäure [unpassender Weise **Schwefelcyanwasserstoffsäure** genannt]. Man stellt die Alkalisulfocyanate durch Erhitzen eines Cyanids mit Schwefel dar.

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S\right)$$

Kaliumcyanid. Schwefel. Kaliumsulfocyanat.

Aus dem Alkalisulfocyanat stellt man durch doppelte Zersetzung die Sulfocyanate der Metalle dar.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Quecksilbersulfocyanat erhält man die Sulfocyansäure.

Die Säure und ihre Salze färben, in Folge der Bildung von Ferrisulfocyanat, Ferrisalze blutroth.

Die Sulfocyansäure ist selbst in verdünntem Zustande sehr wenig beständig, noch weniger wenn sie trocken ist. In letzterem Falle zerfällt sie in Cyanwasserstoffsäure und Persulfocyansäure.

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Sulfocyansäure. Cyanwasserstoff. Persulfocyansäure.

Im feuchten Zustande geht sie bald in Kohlensäureanhydrid, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:

$$2\left(\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = CO_2 + CS_2 + 2NH_3$$

Sulfocyansäure. Wasser. Kohlensäureanhydrid. Schwefelkohlenstoff. Ammoniak.

bald in Kohlensäureanhydrid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak über.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + NH_3$$

Sulfocyansäure. Wasser. Kohlensäureanhydrid. Schwefelwasserstoff. Ammoniak.

Bei verlängerter Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht Ammoniak und Schwefelkohlenstoff.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CS_2$$

Sulfocyansäure. Schwefelwasserstoff. Ammoniak. Schwefelkohlenstoff.

Gerade wie die Cyansäure sich mit Wasser in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak verwandelt, kann die Sulfocyansäure bei Einwirkung von verdünnten Säuren auch Kohlenoxysulfid und Ammoniak liefern (Than).

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CSO + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Sulfocyansäure. Wasser. Kohlenstoffoxysulfid. Ammoniak.

Chlor und Salpetersäure rufen in der Sulfocyansäure und in der Lösung der Sulfocyanate einen gelben Niederschlag von Persulfocyan hervor.

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S\right) + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S_2 \;\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Sulfocyansäure. Chlor. Chlorwasserstoff. Persulfocyan.

Der Sulfocyansäure entsprechen zwei Reihen von isomeren Aethern; einerseits sind es die von Cahours entdeckten Sulfocyanide der Alkoholradikale, andererseits die, von Hofmann neuerdings entdeckten und in Folge ihrer Analogie mit dem ätherischen Oel des schwarzen Senfes, Senföle genannten Verbindungen.

a) Darstellung der eigentlichen Sulfocyanverbindungen. Diese werden durch Destillation concentrirter Lösungen von Sulfocyankalium mit äther-schwefelsauren Salzen dargestellt. Es sind unzersetzt siedende, in Wasser unlösliche, lauchartig riechende Flüssigkeiten.

Das **Schwefelcyanmethyl** $\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\}S$ entsteht bei der Destillation des Kaliummethylsulfats mit Kaliumsulfocyanid.

$$\underset{\text{Kaliummethylsulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\CH_3K\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumsulfocyanid.}}{KSCN} = \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Schwefelcyanmethyl.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\}S}$$

Es siedet bei 133^0 und hat ein spec. Gewicht von 1.0879 bei 0^0.

Das **Schwefelcyanäthyl** $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S$ entsteht nach einer der vorhergehenden analogen Reaktion aus dem Kaliumäthylsulfat. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 146^0 siedet und bei 16^0 ein spec. Gewicht von 1.020 hat.

Das **Sulfocyanamyl** $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\CN\end{matrix}\right\}S$ siedet bei 197^0 und hat bei 20^0 ein spec. Gewicht von 0.905.

Das **Sulfocyanäthylen** [Sulfocyanelayl] $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(CN)_2\end{matrix}\right\}S_2$, das sich zum Glycol verhält wie das Sulfocyanäthyl zum Alkohol, entsteht bei der Behandlung von Aethylenchlorid oder -bromid mit weingeistigem Sulfocyankalium.

Es sind weisse, stark glänzende, grosse rhombische Tafeln, die bei 90^0 schmelzen, bei 83^0 wieder erstarren, sich in höherer Temperatur zersetzen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser mehr, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

b) Darstellung der Senföle. 1) Zur Darstellung der Senföle werden die Monamine der Fettreihe oder der aromatischen Reihe mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Es entstehen dann die Monaminsalze der entsprechenden Sulfocarbaminsäure. Diese Salze zerfallen in der Hitze oder unter Druck in Schwefelwasserstoff und den entsprechenden, geschwefelten Harnstoff.

Letzterer wird weiter mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, wobei das Senföl entsteht.

Die folgenden Gleichungen verdeutlichen diese Reaktionen für den speciellen Fall des Aethylsenföls.

Durch Behandlung des Aethylamins mit Schwefelkohlenstoff entsteht das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure.

$$\underset{\text{Aethylamin.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)} + \underset{\text{Schwefelkohlenstoff.}}{CS_2} = \underset{\text{Aethylaminäthylsulfocarbamat.}}{\left.\begin{matrix}[(CS)''(C_2H_5)HN]\\ [(C_2H_5)H_2N]H\end{matrix}\right\}S}$$

Das letztere Salz zersetzt sich in der Wärme oder unter Druck in Diäthylsulfocarbamid (geschwefelten Diäthylharnstoff) und in Schwefelwasserstoff,

$$\left.\begin{matrix}[(CS)''(C_2H_5)HN]\\ [(C_2H_5)H_2N]H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}(CS)''\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Aethylamin-äthylsulfocarbamat. Schwefelwasserstoff. Diäthylsulfocarbamid.

Bei der Behandlung des Diäthylsulfocarbamids mit Phosphorsäureanhydrid entsteht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CS)''\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(CS)''\\ (C_2H_5)\end{matrix}\right\}N$$

Diäthylsulfocarbamid. Aethylamin. Aethylsenföl.

Aethylamin und Aethylsenföl, eine bei 134⁰ siedende Flüssigkeit, die dieselbe Zusammensetzung hat als das Schwefelcyanäthyl, aber andere Eigenschaften.

Die erwähnte Methode zur Darstellung der Senföle ist eine allgemeine und lässt sich sowohl in der aromatischen als in der Fettreihe anwenden.

2) Zur Darstellung der Senföle der Fettreihe giebt es noch eine zweite Methode.

Während die freie Aethylsulfocarbaminsäure sich in Aethylamin und Schwefelkohlenstoff spaltet,

$$\left.\begin{matrix}(CS)''(C_2H_5)NH\\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + CS_2$$

Aethylsulfocarbaminsäure. Aethylamin. Schwefelkohlenstoff.

zerfallen die Metallsalze der freien Säure in Gegenwart eines Ueberschusses von Metalllösung in Schwefelmetall und Senföle, z. B.

$$\left.\begin{matrix}(CS)''(C_2H_5)NH\\ M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ (CS)''\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}M\\ H\end{matrix}\right\}S$$

Metallsalz der Aethylsulfocarbaminsäure. Aethylsenföl. Metallhydrosulfid.

Man kann zu dem Zwecke Silber-, Kupfer-, Quecksilbersalzlösungen anwenden.

Auch wenn man Diäthylamin anwendet, erhält man Aethylsenföl.

Es bildet sich diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin; dieses zerfällt bei der Behandlung mit einer Metallsalzlösung in Metalldiäthyl-

sulfocarbaminsalz und Diäthylaminsalz. Beim Sieden verwandelt sich ersteres in Senföl und Mercaptid.

$$\left.\begin{matrix}(CS)''(C_2H_5)N.(C_2H_5)\\M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\M\end{matrix}\right\}S$$

Metalldiäthylsulfocarbamat. Aethylsenföl. Mercaptid.

Das Triäthylamin liefert kein Senföl.

Das **Methylsenföl** $\left.\begin{matrix}CH_3\\(CS)''\end{matrix}\right\}N$ bildet Krystalle, die bei 34⁰ schmelzen, bei 26⁰ wieder erstarren, bei 119⁰ sieden und stark nach Meerrettig riechen.

Das **Aethylsenföl** $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N$ siedet bei 134⁰.

Das **Amylsenföl** $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\(CS)''\end{matrix}\right\}N$ siedet bei 183—184⁰.

In der aromatischen Reihe hat Hofmann das Phenyl- und das Tolylsenföl dargestellt, letzteres bildet weisse Nadeln, die nach Anisöl riechen, sie sind in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich, schmelzen bei 26⁰, erstarren bei 22⁰ und sieden bei 237⁰.

Auch das Senföl der von Mendius entdeckten, dem Toluidin isomeren Base, des Benzylamins, hat Hofmann dargestellt.

Das **Benzylsenföl** $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\CS''\end{matrix}\right\}N$ ist mit dem Tolylsenföl isomer; es siedet etwa bei 243⁰ und hat einen an Brunnenkresse erinnernden Geruch.

Ausser den erwähnten Senfölen hat Hofmann auch noch gemischte dargestellt, welche Radikale, sowohl der aromatischen als der Fettreihe enthalten.

Das **Allylsulfocyanat** [Allylsenföl, eigentliche Senföl] $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N$ ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Senföls, aus dem man es durch fraktionirte Destillation darstellt.

Es lässt sich auch durch Einwirkung von Allyljodid auf Sulfocyansilber darstellen und ist eine farblose, in Aether und Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 148⁰ siedet.

Es reizt stark zum Thränen und zieht, ähnlich wie die anderen Senföle, auf der Haut Blasen.

Mit Ammoniak verbindet sich das Senföl direkt zu Thiosinnamin oder Allylsulfocarbamid $\left.\begin{matrix}(CS)''\\(C_3H_5)\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$. Kocht man Senföl mit wässrigen

Alkalien oder mit Wasser und Bleioxyd, so entsteht Sinapolin oder Diallylharnstoff $\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Verhalten der Senföle und der Sulfocyanate gegen Reagentien

1) Gegen nascirenden Wasserstoff:

Das Aethylsenföl zerfällt in Aethylamin und Sulfaldehyd,

$$\underset{\text{Aethylsenföl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS''\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Sulfaldehyd.}}{CH_2S}$$

oder in Methyläthylamin und Schwefelwasserstoff.

$$\underset{\text{Aethylsenföl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Methyläthylamin.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Das Schwefelcyanäthyl zerfällt unter gleichen Verhältnissen in Blausäure und Aethylmercaptan:

$$\underset{\text{Schwefelcyanäthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Blausäure.}}{\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Aethylmercaptan.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Das Allylsenföl zerfällt genau dem Aethylsenföl analog:

$$\underset{\text{Allylsenföl.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Allylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Sulfaldehyd.}}{CH_2S}$$

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure zerfällt unter dem Einflusse des nascirenden Wasserstoffs, sowohl nach Art der Senföle,

$$\underset{\text{Schwefelcyanwasserstoffsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\(CS)''\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Ammoniak.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Sulfaldehyd.}}{CH_2S}$$

als nach Art der isomeren Schwefelcyansäureäther:

$$\left.\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Schwefelcyanwasserstoffsäure. Wasserstoff. Blausäure. Schwefelwasserstoff.

2) Gegen Wasser und Chlorwasserstoffsäure:

Das Aethylsenföl zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200^0, oder bei Digestion mit Chlorwasserstoffsäure auf 100^0 mit Leichtigkeit in Aethylamin, Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff.

Die Reaktion geht in zwei Phasen vor sich:

1) Zuerst wirkt ein Molekül Wasser ein, wobei sich das Aethylsenföl in Aethylamin und Sulfokohlenoxyd spaltet:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CSO$$

Aethylsenföl. Wasser. Aethylamin. Sulfokohlenoxyd.

dann zerfällt durch ein zweites Wassermolekül das Sulfokohlenoxyd in Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff.

$$CSO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Sulfokohlenoxyd. Wasser. Kohlensäureanhydrid. Schwefelwasserstoff.

Auf Schwefelcyanäthyl wirkt Wasser nur mit Schwierigkeit, Chlorwasserstoff leichter ein. Die Produkte der Reaktion sind Schwefeläthyl, Ammoniak, Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion auch hier in zwei Phasen. Es bildet sich zunächst bei Einwirkung eines Moleküls Wasser Aethylmercaptan und Cyansäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$$

Schwefelcyanäthyl. Wasser. Aethylmercaptan. Cyansäure.

Die gebildete Cyansäure zerfällt weiter mit einem Wassermolekül in Ammoniak und Kohlensäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CO_2$$

Cyansäure. Wasser. Ammoniak. Kohlensäureanhydrid.

Das Schwefeläthyl ist ein Umsetzungsprodukt des Aethylmercaptans.

$$2\left[\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\Big] = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Aethyl-mercaptan. Aethylsulfid. Schwefelwasserstoff.

Das Allylsenföl zerfällt unter Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure in Allylamin, Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Allylsenföl. Wasser. Allylamin. Kohlensäureanhydrid. Schwefelwasserstoff.

3) Gegen Schwefelsäure:

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Aethylsenföl wie Wasser oder Chlorwasserstoffsäure, concentrirte Säure spaltet es in Aethylamin und Sulfokohlenoxyd.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CSO$$

Aethylsenföl. Wasser. Aethylamin. Sulfokohlenoxyd.

Nach Schmitt und Glutz bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfocyanäthyl ein Aether von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_2O$, der durch Alkalien in Kohlensäureanhydrid und Mercaptan zerfällt; bei Einwirkung von Säuren zerfällt das Mercaptan weiter in Schwefeläthyl und Schwefelwasserstoff (Hofmann). Die Reaktion geht demnach auch hier in zwei Phasen vor sich.

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S\right] + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_2O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) + CO_2$$

Schwefelcyanäthlyl. Wasser. Carbonyldisulfodiäthyl. Ammoniak. Kohlensäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_2O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Carbonyldisulfodiäthyl. Wasser. Schwefeläthyl. Kohlensäureanhydrid. Schwefelwasserstoff.

Das Allylsenföl zerfällt unter dem Einfluss der Schwefelsäure dem Aethylsenföl analog in Sulfokohlenoxyd und Allylamin.

$$\underset{\text{Allylsenföl.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS''\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Allylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Sulfokohlenoxyd.}}{CSO}$$

4) Gegen Alkohol und Aethylmercaptan:

Bei der Digestion des Aethylsenföls mit Alkohol vereinigen sich je ein Molekül der beiden Verbindungen zu einer, zwischen 204⁰ und 208⁰ siedenden, Flüssigkeit, die halb geschwefeltes Aethylurethan darstellt.

$$\underset{\text{Aethylsenföl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS''\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Halb geschwefeltes Aethylurethan.}}{\left.\begin{matrix}(CS)''(C_2H_5)HN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}$$

Dieses zerfällt unter dem Einflusse des Wassers bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien weiter in Alkohol, Kohlensäureanhydrid, Schwefelwasserstoff und Aethylamin.

$$\underset{\text{Halb geschwefeltes Aethylurethan.}}{\left.\begin{matrix}(CS)''(C_2H_5)HN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)O} = \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

$$+ \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

Dasselbe Produkt entsteht auch, wenn man alkoholische Natriumhydratlösung auf Aethylsenföl einwirken lässt.

Lässt man anstatt Alkohol Aethylmercaptan auf Aethylsenföl einwirken, so erhält man wahrscheinlich geschwefeltes Aethylurethan.

$$\underset{\text{Aethylsenföl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Mercaptan.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Geschwefeltes Aethylurethan.}}{\left.\begin{matrix}(CS)''(C_2H_5)HN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S}$$

Bei dem Allylsenföl verläuft die Reaktion gerade wie beim Aethylsenföl, indem das halb geschwefelte Allylurethan entsteht:

$$\left.\begin{matrix}(CS)''(C_3H_5)HN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Bei der Einwirkung des Alkohols auf Phenylsenföl entstehen bei 65° schmelzende Krystalle von halb geschwefeltem Phenylurethan:

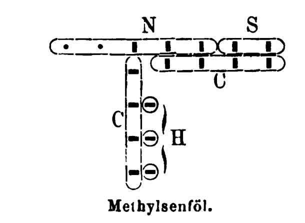
$$\left.\begin{array}{r}(CS)''(C_6H_5)HN\\ C_2H_5\end{array}\right\}O.$$

Aethylmercaptan bildet mit Phenylsenföl bei 56° schmelzende Krystalle von geschwefeltem Phenylurethan.

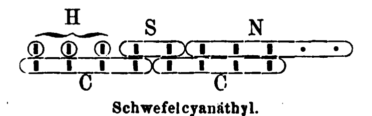
$$\underset{\text{Phenylsenföl.}}{\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\ CS''\end{array}\right\}N} + \underset{\text{Mercaptan.}}{\left.\begin{array}{r}C_2H_5\\ H\end{array}\right\}S} = \underset{\text{Geschwefeltes Phenylurethan.}}{\left.\begin{array}{r}(CS)''(C_6H_5)HN\\ C_2H_5\end{array}\right\}O}$$

Constitution der Schwefelcyanverbindungen. Fasst man die erwähnten Reaktionen der Senföle und Schwefelcyanwasserstoffäther in das Auge, so kommt man zunächst zu dem Schluss, dass die Constitution des Methyl-, Aethyl-, Phenyl- etc. -senföls mit derjenigen des eigentlichen Allylsenföls übereinkommt und dass in den Senfölen die beiden Radikale durch den Stickstoff verbunden sind, während in den Schwefelcyanäthern der Schwefel das verbindende Glied der beiden Radikale ist. Wir haben daher schon im Vorhergehenden diesen Unterschied in der Schreibweise der Körper angedeutet, indem wir beispielsweise dem Methylsenföl die Formel $\left.\begin{array}{c}CH_3\\ (CS)''\end{array}\right\}N$ zugetheilt haben, während wir das Schwefelcyanmethyl $\left.\begin{array}{c}CH_3\\ CN\end{array}\right\}S$ schrieben.

Ein noch deutlicheres Bild dieser Isomerie geben die Figuren:



Methylsenföl.



Schwefelcyanäthyl.

Da das Methylamin H_3CNH_2 bei der Berührung mit Schwefelkohlenstoff SCS Schwefelwasserstoff entwickelt, so muss sich das

Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs mit den beiden freigewordenen Affinitäten an die beiden freigewordenen Affinitäten des Stickstoffs anlagern; in den Senfölen vermittelt demnach der Stickstoff die Verbindung der beiden Radikale

In der Schwefelcyanwasserstoffsäure haftet der Wasserstoff an dem Schwefel. Geht dieser Wasserstoff durch die Hydroxylgruppe des Methylalkohols in Wasser über, indem Methyl an die Stelle des Wasserstoffs tritt, so muss in diesem Falle der Schwefel die Verbindung der beiden Kohlenstoffatome herstellen.

Es sind jetzt nur noch wenige Worte über den Verlauf der Reaktionen zur Bildung der Senföle und der Schwefelcyanwasserstoffäther hinzuzufügen.

Wir betrachten diese Umsetzungen an dem Methylsenföl und dem Schwefelcyanmethyl.

Beide Körper leiten sich von dem Methylalkohol, dem Schwefelkohlenstoff und dem Ammoniak ab. Treten die Moleküle dieser drei Körper, unter Ausscheidung von einem Molekül Wasser und einem Molekül Schwefelwasserstoff zusammen, so entsteht ein Körper von der Formel des Methylsenföls, bezüglich des Schwefelcyanmethyls.

$$\underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_4O} + \underset{\text{Schwefelkohlenstoff.}}{CS_2} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S} + \underset{\text{Methylsenföl. Schwefelcyanmethyl.}}{C_2H_3NS}$$

Man kann sich denken, dass bei der Bildung des Methylsenföls das Ammoniak zunächst auf den Methylalkohol wirkt, indem Wasser und Methylamin entsteht.

$$\underset{\text{Methylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Ammoniak.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Methylamin.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

Dann tritt der Schwefelkohlenstoff in Wirkung, indem sich Schwefelwasserstoff und Methylsenföl bilden.

$$\underset{\text{Methylamin.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Schwefelkohlenstoff.}}{C\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Methylsenföl.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\CS\end{matrix}\right\}N}$$

Bei der Bildung des Schwefelcyanmethyls verlaufen die Reaktionen in umgekehrter Weise.

Zunächst wirkt der Schwefelkohlenstoff auf das Ammoniak; es tritt Schwefelwasserstoff aus, indem sich Schwefelcyanwasserstoffsäure erzeugt:

$$C\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S$$

Schwefelkohlenstoff. Ammoniak. Schwefelwasserstoff. Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Schwefelcyanwasserstoffsäure und Methylalkohol liefern dann weiter Wasser und Schwefelcyanmethyl.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Schwefelcyanwasserstoff. Methylalkohol. Schwefelcyanmethyl. Wasser.

Die Gesammtheit der erwähnten Reaktionen nebst deren Deutung sind vor nicht langer Zeit von Hofmann veröffentlicht worden.

Selencyansäure. Durch Glühen von Selen mit Kaliumcyanid erhält man Kaliumselencyanat. Die Salzlösung liefert mit Bleisalzlösung Bleiselencyanat, letzteres liefert bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff Selencyansäure. Die Selencyansäure ist sehr wenig beständig, doch sind die Produkte ihrer Zersetzung nur wenig bekannt.

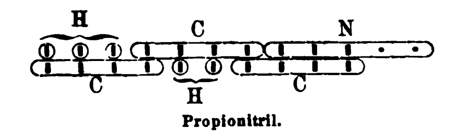
Cyanamide. Das Cyanamid $\left.\begin{matrix}Cy\\H_2\end{matrix}\right\}N$ erhält man durch die Einwirkung von gasförmigen Chlorcyan auf eine ätherische Lösung von Ammoniak. Ammoniumchlorid setzt sich ab, während das Cyanamid gelöst bleibt. Man stellt es durch Verdunsten aus der Lösung dar:

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Chlorcyan. Ammoniak. Ammoniumchlorid. Cyanamid.

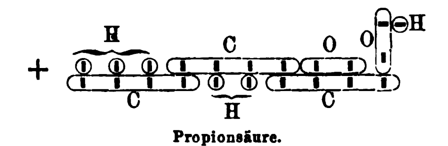
Mit Alkalien liefert das Cyanamid Ammoniak und die Zersetzungsprodukte der Cyanate (Kohlensäureanhydrid und Ammoniak.)

Beim Erhitzen auf 150° geht das Cyanamid in eine polymere Base, das Melamin $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, über; letzteres entsteht auch, wenn man

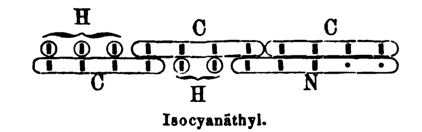


Propionitril.

+ O H Wasser. + O H Wasser. = N H Ammoniak.



Propionsäure.



Isocyanäthyl.

+ O H Wasser. + O H Wasser. = H C H C H N Aethylamin.

+ H O O H C

Ameisensäure.

Das Cyanätholin scheint Sticktoff mit Oxäthyl vereinigt zu enthalten. Hierdurch bekommt man einen Begriff, warum es mit Basen in Alkohol und Metallcyanat zerfällt. Die Cyansäureäther von Wurtz dagegen scheinen der Reihe des Cyans nicht weiter anzugehören; sie lassen sich vielmehr als zusammengesetzte Carbimide $\left.\begin{matrix} CO'' \\ R' \end{matrix}\right\} N$ auffassen. Das Radikal R' ist in denselben nicht mit dem Kohlenstoff oder Sauerstoff, sondern direkt mit dem Stickstoff vereinigt, der nur mit zwei Affinitäten am Kohlenstoff hängt, indem die beiden anderen durch Sauerstoff gesättigt sind. In Betreff der Cyanamide und ihrer condensirten Derivate lässt sich heut zu Tage nur schwierig etwas Betreffs ihrer Constitution sagen. Wir nehmen deshalb in ihren Formeln das Cyanradikal an und können uns bei dieser Annahme von den meisten Reaktionen Rechenschaft geben.

Mag man nur irgend eine der Formel annehmen, man wird stets im Stande sein, eine Erklärung für ihre Eigenschaft sich zu condensiren, haben. Enthalten sie Cyan, d. h. ein dreiatomiges monovalentes Radikal, so bleiben diesem Radikal zwei Affinitäten übrig, vermittelst deren es sich selbst anhängen kann. Sind es Carbimide, so enthalten sie das zweiatomige Radikal CO, welches, wie alle mehratomigen Radikale, die Fähigkeit besitzt, sich in den Molekülen anzuhäufen.

Carbamide.

Bei Gelegenheit der Milchsäure und ihrer Analogen haben wir bemerkt, dass jede dieser Säuren, ausser zwei isomeren Monamiden, auch ein Diamid bilden muss, dass aber die Darstellung eines solchen Diamids noch nicht gelungen ist.

Ferner haben wir aber gesehen, dass die Kohlensäure, das erste Glied der Reihe zu welcher die Milchsäure gehört, insofern von seinen Homologen verschieden ist, als sie nicht, wie letztere, zweiatomig und einbasisch, sondern zweiatomig und zweibasisch ist.

Die zweiatomigen und zweibasischen Säuren können aber leicht, sowohl neutrale Diamide als Aminsäuren und Imide bilden.

Es lassen sich hiernach drei Ammoniakderivate der Kohlensäure $\left.\begin{matrix}CO''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ denken.

1) Die Carbaminsäure . . . . $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\} O\right]'\\H_2\end{matrix}\right\}N$

2) Das Carbimid . . . . $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N$

3) Das Carbodiamid . . . . $\left.\begin{matrix}CO''\\H''\\H''\end{matrix}\right\}N_2$

Es lässt sich auch das Vorkommen von anderen, zu condensirten Typen gehörigen Verbindungen, wie z. B. das Dicarbotriamid $\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ denken.

Die Carbaminsäure ist bis jetzt noch nicht in freiem Zustande dargestellt worden. Lässt man Kohlensäureanhydrid auf Ammoniakgas einwirken, so bildet sich das Ammoniumsalz derselben.

$$\underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO''O} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2NH_3} = \underset{\text{Ammonium-carbamat.}}{\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}CO''\\NH_4\end{matrix}\right\} O\right]\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

Ferner kennt man auch Verbindungen, welche von der Carbaminsäure nur dadurch unterschieden sind, dass an Stelle des Wasserstoffs ein Alkohol- oder Phenolradikal eingetreten ist. Hierher gehört beispielsweise die Phenylcarbaminsäure oder Anthranilsäure $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\} O\right]'\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, welche man durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Indigo erhält.

Das Carbimid $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N$ ist wahrscheinlich Cyansäure, das Carbodiamid $\left.\begin{matrix}CO''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ ist auch bekannt, es ist der Harnstoff. Im Carbodiamid können die vier Wasserstoffatome durch Säure- oder Alkoholradikale ersetzt werden, es entstehen dann die, als zusammengesetzte Harnstoffe bekannten, Verbindungen.

Auch das Dicarbotriamid $\left.\begin{matrix}(CO'')_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$ existirt, es ist das Biuret, welches entsteht, wenn man Harnstoff längere Zeit einer Temperatur von 170⁰ aussetzt.

Die einzigen Carbamide, welche grösseres Interesse darbieten, sind das Carbodiamid und seine Derivate, der einfache Harnstoff und die zusammengesetzten Harnstoffe.

Harnstoffe.

Einfacher Harnstoff.

Der Harnstoff kommt im Urin fertig gebildet vor, man kann ihn aus demselben in folgender Weise ausziehen:

Man verdampft den Urin etwa bis auf $^1/_6$ seines Volums und fügt zur syrupdicken Flüssigkeit Salpetersäure zu, die von anderen Nitroprodukten frei ist. Es fällt hierbei wenig lösliches Harnstoffnitrat zugleich mit Farbstoffen aus. Man sammelt den Niederschlag auf dem Filter, löst ihn in kochendem Wasser, reinigt ihn mit Thierkohlenpulver und filtrirt die heisse Flüssigkeit. Beim Erkalten setzt sich vollständig weisses Harnstoffnitrat ab. Zur Darstellung des Harnstoffs aus diesem Salz löst man es in siedendem Wasser und setzt zur Lösung Bariumcarbonat, filtrirt zur Abscheidung des überschüssigen Bariumcarbonats und lässt krystallisiren. Das Bariumnitrat krystallisirt zuerst und dann der Harnstoff. Um diesen von den letzten Spuren von Bariumnitrat zu befreien, lässt man denselben in Alkohol krystallisiren, in welchem Bariumnitrat nicht löslich ist.

Auch auf synthetischem Wege lässt sich der Harnstoff nach mehreren Methoden darstellen.

Erste Methode: Man verbindet Cyansäure mit Ammoniak, oder, was auf dasselbe heraus kommt, man mengt Lösungen von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat, wobei der Harnstoff durch doppelte Zersetzung entsteht.

$$\underset{\text{Cyansäure.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Ammoniak.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Harnstoff.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}$$

Fasst man die Cyansäure als ein Carbimid auf, so ist diese Darstellungsweise leicht erklärlich. Wie schon früher bemerkt, lassen sich die Imide von den Diamiden (siehe Amide) durch Elimination von Ammoniak ableiten, während man umgekehrt die Diamide durch Fixirung von Ammoniak an die Imide darstellen kann.

Zweite Methode: Man lässt Ammoniak auf Aethylcarbonat einwirken.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2(NH_3) = \left.\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Aethyl-carbonat. Ammoniak. Harnstoff. Alkohol.

Diese beiden Körper müssen während einer gewissen Zeit in zugeschmolzenen Röhren zusammen erhitzt werden.

Dritte Methode: Harnstoff entsteht ferner bei der Reaktion von Ammoniak auf Phosgengas zugleich mit Ammoniumchlorid. Man trennt die beiden Körper mittelst absolutem Alkohol, der nur den Harnstoff auflöst.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 4(NH_4) = 2\left(\left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Phosgengas. Ammoniak. Ammoniumchlorid. Harnstoff.

Vierte Methode: Williamson erhielt Harnstoff, indem er Oxamid und Quecksilberoxyd über einer Spirituslampe so lange zusammen erhitzte, bis die Masse graulich wurde, letztere mit heissem Wasser auszog und krystallisiren liess.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + Hg''O = CO_2 + Hg'' + \left.\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Oxamid. Quecksilberoxyd. Kohlensäureanhydrid. Quecksilber. Harnstoff.

Fünfte Methode: Beim Erhitzen einer Lösung von Ammoniumsulfocyanat mit Silberoxyd scheint sich Harnstoff zu bilden.

$$\left.\begin{matrix}CN''\\(NH_4)\end{matrix}\right\}S + Ag_2O = Ag_2S + \left.\begin{matrix}CO''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$$

Ammoniumsulfocyanat. Silberoxyd. Silbersulfid. Harnstoff.

Diese Reaktion giebt wenig Ausbeute, da der Harnstoff durch Wasser und Hitze nach seiner Bildung auch gleich wieder zersetzt wird.

Sechste Methode: Giesst man Salpetersäure zu einer ätherischen Lösung von Cyanamid, so bildet sich Harnstoffnitrat.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$$

Cyanamid. Wasser. Harnstoff.

Siebente Methode: Harnstoff entsteht ferner noch bei einer grossen Anzahl von Reaktionen, bei der Einwirkung von Alkalien auf Kreatin, der Salpetersäure auf Allantoin, der Oxydationsmittel auf Harnsäure etc.

Eigenschaften. 1) Der Harnstoff krystallisirt in vierseitigen Prismen, ist löslich in Alkohol und Wasser, wenig löslich in Aether.

2) Bringt man Harnstoff mit gewissen krystallwasserhaltigen Salzen zusammen, so scheidet er deren Wasser ab und die feste Masse wird teigartig. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als der Harnstoff nicht hygroskopisch ist.

3) In der Hitze schmilzt der Harnstoff erst, dann entbindet er Ammoniak und lässt einen aus Biuret bestehenden Rückstand; erhitzt man stärker, so verliert letzteres Kohlensäureanhydrid und Ammoniak und geht in Ammelid über.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$$

Harnstoff. Ammoniak. Biuret.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H_5\end{matrix}\right\}N_3\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\C^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}N_4 + CO_2 + 2NH_3$$

Biuret. Ammelid. Kohlensäure-anhydrid. Ammoniak.

4) Chlor zersetzt eine wässrige Harnstofflösung in Kohlensäureanhydrid, Stickstoff und Chlorwasserstoff, leitet man aber trockenes Chlor über schmelzenden Harnstoff, so bildet sich Chlorwasserstoff, Cyanursäure, Ammoniumchlorid und Stickstoff.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = CO_2 + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

Harnstoff. Wasser. Chlor. Kohlensäure-anhydrid. Stickstoff.

$$+ 6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Chlorwasserstoff.

$$3\left(\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\Big) + 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = \begin{matrix}(CO'')_3\\H_3\end{matrix}\Big\}N_3 + 5\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

Harnstoff. Chlor. Cyanursäure. Chlorwasserstoff.

$$+ \begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}N\\N\end{matrix}\Big\}$$

Ammoniumchlorid. Stickstoff.

5) Erhitzt man Harnstoff mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 140⁰, so absorbirt er zwei Moleküle H_2O und geht in Ammoniumcarbonat über.

$$\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = \begin{matrix}CO''\\(NH_4)_2\end{matrix}\Big\}O_2$$

Harnstoff. Wasser. Ammoniumcarbonat.

Eine analoge Reaktion findet statt, wenn man Harnstoff mit organischen Fermenten, die sich im Urin bilden, stehen lässt, oder Harnstoff mit kochenden Säuren oder Alkalien behandelt. In letzterem Falle erhält man anstatt des Ammoniumcarbonats die Zersetzungsprodukte dieses Salzes mit Alkalien oder Säuren.

6) Salpetrige Säure verwandelt den Harnstoff in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Stickstoff.

$$\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N + 2\left(\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\Big\}\right) + CO''.O + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Harnstoff. Salpetrige Säure. Stickstoff. Kohlensäureanhydrid. Wasser.

Die beiden letzten Reaktionen des Harnstoffs konnten vorausgesehen werden, sie sind mit denjenigen aller anderen Amide identisch.

7) Ein Gemenge von Harnstoff und Silbernitratlösung geht beim Verdampfen in Ammoniumnitrat und Silbercyanat über.

$$\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2 + \begin{matrix}NO_2'\\Ag\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}CO''\\Ag\end{matrix}\Big\}N + \begin{matrix}NO_2'\\NH_4\end{matrix}\Big\}O$$

Harnstoff. Silbernitrat. Silbercyanat. Ammoniumnitrat.

8) Der Harnstoff verbindet sich ganz nach Art der Basen mit Säuren; eine Ausnahme hiervon machen die Milchsäure, die Harnsäure und die Hippursäure.

Obwohl von zwei Ammoniakmolekülen abgeleitet, hat der Harnstoff dennoch einsäurige Eigenschaften, indem ein Molekül Salpeter- oder Salzsäure zu seiner Sättigung ausreicht.

Der Harnstoff vereinigt sich auch, ausser mit Säuren, mit eigentlichen Salzen; so giebt es neben dem Harnstoffnitrat $CH_4N_2O.NHO_3$ eine Verbindung von Harnstoff mit Natriumnitrat $CH_4N_2O.NNaO_3$; neben dem Chlorhydrat $CH_4N_2O.HCl$ kommt auch die Verbindung CH_4N_2ONaCl etc. vor.

9) Der Harnstoff verbindet sich ferner auch mit manchen Metalloxyden, z. B. mit dem Quecksilberoxyd und Silberoxyd; man kennt beispielsweise die Verbindungen $CH_4N_2O.Hg''O$, $(CH_4N_2O)_2(Hg''O)_3$ $(CH_4N_2O).(HgO'')_2$; $(CH_4N_2O)_2(Ag_2O)_3$.

Quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Im Folgenden werden nur die Methoden angegeben werden, welche genaue Resultate liefern.

1) *Methode von Heintz.* — Man wiegt eine Quantität frischen und kalten Harn in einem Gefäss von 25 Cubikcentimeter Inhalt ab und theilt sie in zwei Theile. Der eine, etwa 6—8 Gramm wiegende Theil wird mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt und 24 Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Die Harnsäure setzt sich dann ab und wird durch Filtration getrennt. Das Filtrat wird in einen Platintiegel gebracht und mit 6 Gramm Schwefelsäure gelinde verdampft, bis eine Gasentwickelung eintritt. Dann bedeckt man den Tiegel mit einem Uhrglas, zur Vermeidung von Verlusten, und erhitzt, bis er vollständig mit Säuredämpfen angefüllt ist. Man kann die Temperatur ganz gut bis auf 180^0 bringen.

Ist die Reaktion vollendet, filtrirt man und fängt die Flüssigkeit, sowie die Waschwasser in einer Porzellanschaale auf, deren Inhalt man fast bis zur Trockne verdampft. Zu dem Rückstand setzt man Chlorwasserstoffsäure und Platinperchlorid, sammelt den Rückstand auf ein Filter, wascht, trocknet und wiegt ihn. Das Gewicht besteht aus dem Gewicht des Ammoniumplatinchlorids, das von dem Ammoniumsulfat herrührt, welches sich auf Kosten des Harnstoffs oder der im Harn vorhandenen Ammoniumsalze gebildet hat und dem Gewicht des Kaliumplatinchlorids, das aus den Kaliumsalzen des Urins herstammt.

Die zweite Portion des Urins wird direkt mit Platinperchlorid gefällt; man sammelt den Niederschlag und wascht ihn unter den

gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln aus; er enthält die Doppelchloride der Kalium- und Ammoniumsalze des Harns. Zieht man sein Gewicht (das natürlicherweise durch Rechnung auf dieselbe Harnmenge bezogen sein muss) von dem des ersten Niederschlages ab, so hat man in der Differenz das Gewicht des vom Harnstoff herrührenden Ammoniumplatinchlorids. Es lässt sich dann leicht das Gewicht des zersetzten Harnstoffs berechnen. Zwei Moleküle des Platindoppelsalzes entsprechen einem Molekül Harnstoff.

2) *Methode von Bunsen.* — Man erhitzt ein bekanntes Gewicht Harn in zugeschmolzenen Glasröhren auf 220—240°, nachdem man der Flüssigkeit vorher einen grossen Ueberschuss von ammoniakalischem Bariumchlorid zugesetzt und zur Trennung des von den Salzen des Harns herrührenden Niederschlags filtrirt hat. Das sich bildende Ammoniumcarbonat liefert mit Bariumchlorid einen Niederschlag von Bariumcarbonat. Aus dem Gewicht des letzteren kann man dasjenige des Harnstoffs berechnen. Einem Molekül Salz entspricht ein Molekül Harnstoff.

3) *Methode von Millon.* — Bei dieser Methode macht man die Eigenschaft des Harnstoffs nutzbar, sich mit salpetriger Säure zu zersetzen. Zu dem Zweck behandelt man 15—20 Gramm Harn mit einer Lösung von saurem Mercuronitrat, die viele satpetrigsaure Dämpfe enthält. Die frei werdenden Gase leitet man zunächst zur Absorption der salpetrigsauren Dämpfe über Bimsstein, der mit Schwefelsäure getränkt ist, dann in einen mit Kaliumhydratlösung gefüllten Liebigschen Kugelapparat, in welchem das Kohlensäureanhydrid zurückgehalten wird. Man erhält den Gehalt an Harnstoff, wenn man das Gewicht des erhaltenen Kohlensäureanhydrids mit 1,3636 multiplicirt.

4) Bei der *Methode von Lecomte* benutzt man die Einwirkung des Chlors auf eine wässrige Harnstofflösung. Der Urin wird in einen kleinen Kolben gebracht, aus dem man durch Kohlensäureanhydrid die Luft austreibt und man leitet dann, unter gelindem Erwärmen, einen Chlorstrom ein. Die sich entwickelnden Gase werden in einem Messgefäss über Quecksilber aufgefangen. Dieses enthält Kaliumhydratlösung, die zur Absorption der Chlorwasserstoffsäure, des Kohlensäureanhydrids und des Ueberschusses an Chlor dient. Nach Beschluss des Versuches treibt man allen Stickstoff, der im Apparat vorhanden ist, durch einen Strom von Kohlensäureanhydrid aus und misst den Stickstoff im Messgefäss; da das spec. Gew. des Sticks offs bekannt ist, so kann man aus dem Volum sein Gewicht berechnen und daraus auch zu dem des Harnstoffs gelangen.

N_2 entspricht einem Molekül des letzteren, das heisst 28 Theilen Harnstoff.

5) *Methode von Liebig.* — Liebig stellt eine Normallösung von Mercurinitrat, ohne Säureüberschuss, dar und bringt diese Flüssigkeit so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht.

Aus der Verbrauchsmenge der Flüssigkeit lässt sich die Menge Harnstoff berechnen.

Da die bei dem Versuch frei werdende Säure eine spätere Fällung hindert, muss man jedes Mal, so oft kein Niederschlag mehr erscheint, die Flüssigkeit wieder genau mit Barytwasser sättigen. Man darf erst dann die Gesammtmenge des Harnstoffs als ausgefällt ansehen, wenn auch nach dieser Absättigung kein Niederschlag mehr entsteht.

Die Methode von Liebig kann dazu dienen, den im Blut enthaltenen Harnstoff aus demselben auszuziehen. Nachdem man den Kuchen, der sich freiwillig gebildet hat, entfernt und auch das Albumin durch Erwärmen coagulirt hat, filtrirt man und fällt den Harnstoff aus dem Filtrat vermittelst Quecksilbernitrat. Der auf einem Filter aufgesammelte Niederschlag wird gewaschen, in Wasser suspendirt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Es entsteht Quecksilbersulfid und Harnstoff, der in Lösung bleibt. Dann filtrirt man und bestimmt den Harnstoff in der Flüssigkeit nach den beschriebenen Methoden. Direkt im Serum lässt sich der Harnstoff nicht bestimmen, weil dieses zu geringe Quantitäten enthält, und man dasselbe um seinen Gehalt an Harnstoff zu erfahren, zu einem kleinen Volum concentriren müsste.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

Unter zusammengesetzten Harnstoffen versteht man solche Körper, welche Harnstoff darstellen, in welchem der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzt ist.

Die zusammengesetzten Harnstoffe mit Alkoholradikalen können die Radikale der einatomigen Alkohole enthalten und lassen sich dann auf denselben Typus wie der Harnstoff selbst beziehen; sie können auch die Radikale mehratomiger Alkohole enthalten und gehören in diesem Falle einem condensirten Typus an.

Wir haben hiernach zu betrachten: 1) diejenigen Harnstoffe, welche, wie der einfache Harnstoff, zum Typus N_2H_6 gehören; 2) die zu einem condensirteren Typus gehörigen.

Harnstoffe die zum Typus N_2H_6 gehören.

Von diesen Harnstoffen enthalten einige Alkohol-, andere Säureradikale; ausserdem kennt man solche, die Phosphor und Schwefel unter ihren Elementen enthalten.

Alkoholradikalhaltige Harnstoffe.

Im gewöhnlichen Harnstoff können ein, zwei, drei oder vier Wasserstoffatome durch einatomige Alkoholradikale ersetzt werden, daher vier verschiedene Arten von Harnstoffen.

Um diese Verbindungen zu bezeichnen, setzt man dem Worte „Harnstoff" die Namen des Radikals mit der Bezeichnung wie oft es in der Verbindung enthalten ist vor.

Man spricht von Aethylharnstoff, Diäthylharnstoff, Aethylamylharnstoff, Teträthylharnstoff etc.

Einalkoholische Harnstoffe. — Darstellung. — Zur Darstellung dieser Harnstoffe lässt man entweder Cyansäure auf die primären Monamine oder Ammoniak auf die Cyansäureäther einwirken.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO''\\C_2H_5.H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Cyansäure. Aethylamin. Aethylharnstoff. (Aethylcarbodiamid.)

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO''\\C_2H_5.H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Aethylcyanat. Ammoniak. Aethylharnstoff.

Eigenschaften. — Bei der Behandlung mit Alkalien liefern diese Harnstoffe Alkalicarbonat neben Ammoniak und einem primären Monamin.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C_2H_5.H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aethlylharnstoff. Kaliumhydrat. Kaliumcarbonat. Ammoniak.

$$+ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aethylamin.

Nach Vollhard sind die durch Einwirkung der Cyansäure auf primäre Monamine erhaltenen Harnstoffe nicht mit denjenigen identisch, die man durch Behandlung der Cyansäureäther mit Ammoniak erhält, obgleich sie durch Kaliumhydrat in dieselben Produkte zerfallen; sie unterscheiden sich durch gewisse physikalische Eigenschaften.

Zweialkoholische Harnstoffe. — Darstellung. — Erste Methode: Man erhält diese Harnstoffe durch Einwirkung eines primären Monamins auf einen Cyansäureäther.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Aethylamin. Aethylcyanat. Diäthylharnstoff.

Zweite Methode: Ferner bilden sie sich auch bei Behandlung der Cyansäureäther mit Wasser.

$$2\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N\right) + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + CO''.O$$

Aethylcyanat. Wasser. Diäthylharnstoff. Kohlensäureanhydrid.

Wahrscheinlich geht diese Reaktion in zwei Phasen vor sich. Ein Molekül des Cyansäureäthers geht zunächst mit Wasser in ein primäres Monamin und Kohlensäureanhydrid über und dann vereinigt sich das primäre Monamin mit einem zweiten Molekül Cyansäureäther zu dem zweialkoholischen Harnstoff.

Erste Phase.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + CO''.O$$

Aethylcyanat. Wasser. Aethylamin. Kohlensäureanhydrid.

Zweite Phase.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Aethylcyanat. Aethylamin. Diäthylharnstoff.

Dritte Methode: Auch durch Einwirkung eines sekundären Monamins auf Cyansäure können in diese Klasse gehörige Körper entstehen.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO''\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Cyansäure. Diäthylamin. Diäthylharnstoff.

Eigenschaften: 1) Mit Alkalien zerfallen die durch Einwirkung der Cyansäureäther auf die primären Monamine dargestellten Harnstoffe in Alkalicarbonat und zwei Moleküle primärer Monamine.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Diäthylharnstoff. Kaliumhydrat. Kaliumcarbonat. Aethylamin.

$$+ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aethylamin.

2) Die durch Einwirkung von Wasser auf die Cyansäureäther dargestellten Harnstoffe verhalten sich ebenso. Durch diesen Umstand wird die ihre Bildung erklärende Annahme gerechtfertigt.

3) Die aus den sekundären Monaminen und Cyansäure dargestellten Harnstoffe zersetzen sich mit Alkalien in Alkalicarbonat, Ammoniak und sekundäres Monamin.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Diäthylharnstoff. Kaliumhydrat. Kaliumcarbonat. Ammoniak.

$$+ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$$

Diäthylamin.

Die Unterschiede, die man zwischen den, zu demselben Substitutionsgrade gehörigen Harnstoffen, je nach ihrer Darstellungsweise beobachtet, führen zu der Ansicht, dass in denselben die Cyangruppe ebenso wie die Ammoniakgruppe mehr oder weniger zusammen bleiben. Durch Alkalien wird die Ammoniakgruppe frei und die Cyangruppe zersetzt sich, als ob sie allein vorhanden sei.

Enthält der Harnstoff als Cyangruppe Aethylcyanat und als Ammoniakgruppe Aethylamin, so spaltet das Alkali denselben zunächst

in Aethylamin und Aethylcyanat. Letzteres zerfällt dann weiter in Alkalicarbonat, indem dann noch ein zweites Molekül Aethylamin frei wird.

Enthält dagegen der Harnstoff Cyansäure und Diäthylamin, so trennt sich dieses sekundäre Monamin zunächst von der Cyansäure, und das Kaliumhydrat zersetzt dann weiter die letztere Säure in Kaliumcarbonat und Ammoniak. Anstatt also, wie im vorhergehenden Falle, zwei Moleküle Aethylamin zu erhalten, erhält man hier nur ein Molekül Diäthylamin und ein Molekül Ammoniak.

Diese Isomerie lässt sich durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$1)\quad \underset{\text{Diäthylharnstoff.}}{C\left\{\begin{matrix} N.H.C_2H_5 \\ O'' \\ N.H.C_2H_5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2(H.OK)} = \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{C\left\{\begin{matrix} OK \\ O'' \\ OK \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Aethylamin.}}{2\left((N)\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right.\right)}$$

$$2)\quad \underset{\text{Diäthylharnstoff.}}{C\left\{\begin{matrix} N.C_2H_5.C_2H_5 \\ O'' \\ NH_2 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2(H.OK)} = \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{C\left\{\begin{matrix} OK \\ O'' \\ OK \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

$$+ \underset{\text{Diäthylamin.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}$$

Dreialkoholische Harnstoffe. Kein Harnstoff dieser Art ist bekannt. Wurtz hat geglaubt, einen derartigen durch Einwirkung von Diäthylamin auf Cyansäureäther darstellen zu können, fand aber später, dass das entstandene Produkt Diäthylharnstoff war, der sich durch Einwirkung des Aethylcyanats auf, im Diäthylamin enthaltenes, Wasser gebildet hatte.

Vielleicht erhält man die dreialkoholischen Harnstoffe durch Erhitzen der zweialkoholischen Harnstoffe mit einem Jodwasserstoffäther (?)

Vieralkoholische Harnstoffe. Hofmann hat den Teträthylharnstoff durch Behandlung des Teträthylammoniumhydrats mit Cyansäure dargestellt. Die Eigenschaften dieses Körpers sind nicht bekannt.

Harnstoffe mit Säureradikalen.

Darstellung. — Zinin hat im Harnstoff ein Wasserstoffatom durch Säureradikale ersetzt, indem er denselben mit Säurechlorid erhitzte.

$$\left.\begin{matrix} CN'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2H_3O.H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Harnstoff. Acetylchlorid. Acetylharnstoff. Chlorwasserstoff.

Wie bereits bemerkt, hat Poensgen nach einem ähnlichen Verfahren den Cyanharnstoff dargestellt, indem er Harnstoff mit Jodcyan erhitzte.

Bis jetzt ist nur die Darstellung von solchen Harnstoffen gelungen, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Säureradikal ersetzt wird.

Eigenschaften. — Erhitzt man einen Harnstoff, der ein Säureradikal enthält, so zerfällt er in Cyanursäure und das Amid der Säure:

$$3\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2H_3O.H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\right) = \left.\begin{matrix} (CO'')_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 + 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)$$

Aethylharnstoff. Cyanursäure. Acetamid.

Schwefel- und phosphorhaltige Harnstoffe.

Indem Hofmann zur Darstellung der zusammengesetzten Harnstoffe an Stelle eines Cyansäureäthers einen Sulfocyansäureäther, und an Stelle eines Amins ein Phosphin anwandte, hat derselbe einen vier Alkoholradikale enthaltenden Harnstoff dargestellt, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel, die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor vertreten ist.

$$\left.\begin{matrix} CN \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S + P \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} CS'' \\ C_6H_5.C_2H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N.P$$

Phenylsulfocyanat. Triäthylphosphin.

Harnstoffe die einem condensirteren Typus angehören.

Durch Behandlung von Aethylen-diammoniumdichlorid mit Silbercyanat und Abscheidung des unlöslichen Silberchlorids mit Wasser oder Alkohol hat Vollhard den Aethylenharnstoff dargestellt. Dieser bildet sich durch Vereinigung von zwei Molekülen Cyansäure mit einem Molekül Aethylendiamin.

$$\left[\begin{matrix}C_2H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 \Bigg] Cl_2 + 2\left(\begin{matrix}CO'' \\ Ag\end{matrix}\right\} N\Bigg) = \left.\begin{matrix}CO'' \\ CO'' \\ C_2H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_4 = C_4H_{10}N_4O_2$$

Aethylen-diammonium dichlorid. Silbercyanat. Aethylenharnstoff.

$$+ 2\left(\begin{matrix}Ag \\ Cl\end{matrix}\right\}\Bigg)$$

Silberchlorid.

Mit Alkalien verwandelt sich dieser Harnstoff in Kaliumcarbonat, Ammoniak und Aethylendiamin.

$$\left.\begin{matrix}CO'' \\ CO'' \\ C_2H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_4 + 4\left(\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\} O\Bigg) = 2\left(\begin{matrix}CO'' \\ K_2\end{matrix}\right\} O_2\Bigg) + 2\left(\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N\Bigg)$$

Diäthylen-harnstoff. Kalium-hydrat. Kalium-carbonat. Ammoniak.

$$+ \left.\begin{matrix}C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

Aethylendiamin.

Der Aethylenharnstoff bildet mit Chlorwasserstoff und Platinperchlorid ein Doppelchlorid von der Formel $(C_4H_{10}N_4O_2)_2\,(HCl)_2PtCl_4$. Obgleich von vier Ammoniakmolekülen abgeleitet, bewahrt dieser Harnstoff dennoch die charakteristischen Merkmale eines einfachen Ammoniakmoleküls, er ist ein einsäuriges Tetramin.

Durch Einwirkung von Silbercyanat auf Aethylendiäthyldiammoniumdibromid hat Vollhard den α Aethylendiäthylharnstoff dargestellt $\alpha.\,C_8H_{18}N_4O_2$.

$$2\left(\begin{matrix}CO'' \\ Ag\end{matrix}\right\} N\Bigg) + \left[\begin{matrix}C_2H_4'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 \Bigg] Br_2 = 2\left(\begin{matrix}Ag \\ Br\end{matrix}\right\}\Bigg)$$

Silbercyanat. Aethylendiäthyl-diammoniumbromid. Silberbromid.

$$+ \left.\begin{matrix}CO'' \\ CO'' \\ C_2H_4'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_4$$

Aethylendiäthylharnstoff.

Dieser Harnstoff zersetzt sich mit Kaliumhydrat genau wie der vorhergehende, das heisst, er liefert Diäthyläthylendiamin, Ammoniak und Kaliumcarbonat.

Setzt man Aethylendiamin zu Aethylcyanat, so erhält man nach Vollhard einen Harnstoff von derselben Zusammensetzung wie der vorhergehende, den β Diäthyläthylenharnstoff.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} CO'' \\ CO'' \\ C_2H_4'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_4$$

Aethylendiamin. Aethylcyanat. Aethylendiäthylharnstoff.

Diese beiden Substanzen sind aber nicht identisch, denn der β Aethylendiäthylharnstoff liefert bei der Behandlung mit Alkalien Aethylendiamin und Aethylamin und nicht Aethylendiäthyldiamin und Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ CO'' \\ C_2H_4'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_4 + 4\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)$$

Aethylendiäthylharnstoff. Kaliumhydrat. Kaliumcarbonat. Aethylamin.

$$+ \left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Aethylendiamin.

Die bei dem α Aethylendiäthylharnstoff und bei dem β Aethylendiäthylharnstoff beobachtete Isomerie ist von derselben Art, wie wir sie schon bei anderen Cyanverbindungen zu beobachten Gelegenheit gehabt haben.

Gruppe des Chinons und seiner Homologen.

In den Chinaarten kommt eine, Chinasäure genannte, Verbindung von der Formel $C_7H_{12}O_6$ vor, die sich in gewisser Beziehung an die Benzoësäurereihe anlehnt. Nach Lautemann geht diese Säure mit Jodwasserstoffsäure in Benzoësäure über:

Erste Phase.

$$\underset{\text{Chinasäure.}}{C_7H_{12}O_6} + \underset{\text{Jodwasserstoff.}}{8\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Wasser.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{Jod.}}{4\left(\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Big)} + C_7H_{12}O_2$$

Zweite Phase.

$$C_7H_{12}O_2 + \underset{\text{Jod.}}{3\left(\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Jodwasserstoff.}}{6\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2}$$

Nach Lautemann entsteht der Körper $C_7H_{12}O_2$ nur wahrscheinlich; es ist nicht gelungen ihn zu isoliren.

Oxydirt man die Chinasäure, so geht sie in einen Körper von der Formel $C_6H_4O_2$ über, den man Chinon nennt.

$$\underset{\text{Chinasäure.}}{C_7H_{12}O_6} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{Chinon.}}{C_6H_4O_2}$$

Das Chinon fixirt bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln leicht H_2 und geht in Hydrochinon $C_6H_6O_2$ über. Das Chinon und das Hydrochinon verbinden sich unter einander zu einer „grünes Hydrochinon“ genannten Substanz $C_6H_4O_2.C_6H_6O_2$; letztere hat die Farbe der Flügel der spanischen Fliegen.

In dem Chinon sowohl wie im Hydrochinon lassen sich vier Atome Wasserstoff einzeln oder zusammen durch Chlor ersetzen.

Behandelt man vierfach gechlortes Chinon (Perchlorchinon, Chloranil) mit einem Alkali, so entsteht das Alkalisalz der Bichlorchinonsäure.

Gruppe der Chinons und seiner H[illegible]

$$C_6Cl_4O_2 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right) + \text{[illegible]}$$

Perchlorchinon. Kaliumhydrat. Kaliumchlorid.

$$+ \begin{matrix}C_6Cl_2O_2\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2$$

Kaliumbichlorchinonat.

Ferner giebt es auch noch zwei Chlorchinonamide [illegible] chinonamid $C_6Cl_2H_4O_2N_2$ und die Bichlorchinonaminsäure [illegible]

Die Chinonsäure $C_6H_4O_4$ ist unbekannt, ihre Exist[illegible] ausser Zweifel, da ihre Chlorderivate bekannt sind.

In Betreff der rationellen Formeln der zur Chinongr[illegible] rigen Formeln ist, nach Naquet, folgendes zu bemerken:

Das Chinon ist ein Aldehyd des zweiten Grades eines [illegible] ten Glycols $C_6H_8O_2$, entstanden durch Elimination von H_4, das [illegible] chinon lässt sich dann als ein Aldehyd des ersten Grades [illegible] der aus demselben Glycol durch Austritt von nur H_2 entsteh[illegible]

Nach dieser Auffassung würden die erwähnten Körper f[illegible] rationelle Formeln besitzen.

Chinon . . . . $\begin{matrix}C_6H_2O_2''\\H_2\end{matrix}$ [illegible]

Bichlorchinon . . . . $\begin{matrix}C_6H_2O_2''\\Cl_2\end{matrix}$ [illegible]

Perchlorchinon . . . . $\begin{matrix}C_6Cl_2O_2''\\Cl_2\end{matrix}$ [illegible]

Chinonsäure . . . . $\begin{matrix}C_6H_2O_2''\\H_2\end{matrix}$ [illegible]

Bichlorchinonsäure . . . . $\begin{matrix}C_6Cl_2O_2''\\H_2\end{matrix}$ [illegible]

Chinondiamid . . . . $\left.\begin{matrix}C_6H_2O_2''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Bichlorchinondiamid . . . . $\left.\begin{matrix}C_6Cl_2O_2''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Chinonaminsäure . . . . $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_6H_2O_2''\\H\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Bichlorchinonaminsäure . . . . $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_6Cl_2O_2'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$

Hydrochinon . . . . $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right)' \\ H\end{matrix}\right\}$

Das grüne Chinon muss demgemäss als eine einfache Verbindung des Chinons mit dem Hydrochinon aufgefasst werden, und eine solche Verbindung ist leicht verständlich, da weder das Chinon noch das Hydrochinon gesättigte Verbindungen sind.

Entspricht die erwähnte Auffassung der Wirklichkeit, so muss es eine Säure geben, welche die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4O'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2 = C_6H_6O_3$ hat; diese muss zweiatomig und einbasisch sein.

Gerhardt nahm für das Chinon und die abgeleiteten Säuren die erwähnten Formeln an, er hat aber keine solche für das Hydrochinon in Vorschlag gebracht.

Das Hydrochinon ist isomer mit dem Brenzcatechin (Oxyphenol).

Man kennt zwei Homologe des Chinons, das Phloron $C_8H_8O_2$, das man durch Oxydation eines Gemenges von gewöhnlichem Phenol mit Cresylphenol darstellt und das Thymoyl $C_{12}H_{16}O_2$, das sich bei der Oxydation des Thymylphenols, Thymols $C_{10}H_{14}O$ bildet.

Dem Phloron und Thymoyl entsprechen Körper, welche die Homologen des Hydrochinons und des grünen Chinons sind.

Es ist schwierig, eine Erklärung für die Thatsache zu finden, dass durch Oxydation des Cresyl- und Thymoylphenols Körper entstehen, die kohlenstoffreicher sind, als die Phenole selbst.

Nicht classificirte Verbindungen.

Neben den Klassen von Verbindungen, mit welchen wir uns in den vorhergegangenen Abschnitten beschäftigt haben, finden sich noch andere Gruppen von Körpern, die sich nicht, wie die vorhergegangenen, den Hauptreihen einfügen lassen. Von diesen gehören zwar manche diesen Hauptreihen an, sind aber noch zu unvollständig untersucht, um einen Platz in denselben angewiesen zu bekommen, für andere ist selbst dieser zweifelhaft. Zu letzteren gehören die Eiweisskörper. Diese bilden eigentlich keine chemische Species, sondern sind vielmehr die Trümmer von Organen; wir werden ihrer dennoch hier auch erwähnen.

Wir werden im Folgenden mit fünf Gruppen zu thun haben.

1) Mit den natürlichen Alkaloïden.

2) Mit der Harnsäure und ihren Derivaten.

3) Mit der Gruppe des Xanthins, Hypoxanthins, Guanins, Kreatins etc. — Alles Körper, die unter sich sehr enge Beziehungen haben.

4) Mit den Eiweisskörpern.

5) Mit den leimartigen Substanzen.

Natürliche Alkaloïde.

Aus vielen Pflanzen stellt man Körper dar, die sich, wie Ammoniak und die künstlichen Ammoniakderivate, mit Säuren direkt zu Salzen verbinden können. Man nennt solche Körper natürliche Alkaloïde oder Pflanzenbasen.

Die natürlichen Alkaloïde lassen sich in zwei Hauptabtheilungen theilen. In diejenigen, welche sauerstofffrei und flüchtig sind, die man demgemäss flüchtige, natürliche Alkaloïde nennt, und in diejenigen, die sauerstoffhaltig sind.

Letztere werden auch als fixe Alkaloïde bezeichnet, da ihre Mehrzahl sich nicht unzersetzt verflüchtigen lässt.

Flüchtige Alkaloïde.

Extraction. Die hierher gehörigen Basen kommen in den Pflanzen bald als lösliche, bald als unlösliche Salze vor. Sind sie löslich, so stellt man ein sehr concentrirtes Decoct der Pflanze dar, fügt eine Alkalilösung hinzu und schüttelt mit Aether; das in Freiheit gesetzte Alkaloïd löst sich, neben anderen Beimengungen, in letzterem.

Dann sättigt man den Aether mit einer verdünnten Säure, wobei sich ein, in Aether unlösliches, in Wasser lösliches Salz bildet, so dass die übrigen Beimengungen in Aether gelöst bleiben, während das Alkaloïd in die wässrige Lösung übergeht.

Behandelt man letztere gerade wie das Decoct, so entsteht eine ätherische Lösung des Alkaloïds; diese Lösung erwärmt man, zur Vertreibung des Aethers, einige Zeit auf 100⁰ und destillirt den Rückstand. Auf diese Weise stellt man z. B. das Nicotin aus dem Tabak dar.

Man kann die Pflanze auch mit Kaliumhydrat destilliren, das Destillat mit Schwefelsäure sättigen, zur Trockne eindampfen und mit Alkohol aufnehmen, der das Salz des darzustellenden Alkaloïds löst, und dann das Alkaloïd aus seinem Sulfat nach der vorher erwähnten Methode in Freiheit setzen.

Auf diese Weise stellt man z. B. das **Coniin** aus dem Schierlingssamen dar.

Sind die Alkaloïde als unlösliche Salze vorhanden, so verwandelt man sie zunächst in lösliche Salze, indem man die Pflanzen mit verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure kocht.

Eigenschaften. Die Eigenschaften dieser Alkaloïde sind ganz mit denjenigen der künstlichen Basen identisch, mit denen man sie vergleichen muss.

Ein Theil ihres Wasserstoffs lässt sich durch Alkoholradikale ersetzen. Führt man aber in die bekannten Verbindungen ein oder höchstens zwei Radikale ein, so verwandelt man sie in quaternäre Ammoniake.

Hieraus muss man schliessen, dass sie entweder sekundäre oder tertiäre Basen sind. So ist beispielsweise das Coniin ein sekundäres Alkaloïd $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$.

Da man niemals irgend einen dieser Körper synthetisch dargestellt hat, ist es nicht möglich festzustellen, ob die Radikale, die darin an die Stelle von H_2 oder H_3 getreten sind, untrennbare, zwei- oder dreiatomige Gruppen sind, oder ob sie aus mehreren verschiedenen Gruppen bestehen; es lässt sich für das Coniin ebensowohl die Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_7' \\ C_4H_7' \\ H \end{matrix}\right\} N$, als die Formel $\left.\begin{matrix} C_8H_{14}'' \\ H \end{matrix}\right\} N$ annehmen.

Obwohl bekannt ist, dass die in Rede stehenden Basen dem Ammoniak analog zusammengesetzt sind, ist es dennoch augenblicklich unmöglich zu entscheiden, welcher Reihe sie zuzutheilen sind. Alle Alkaloïde sind sehr energische Gifte.

Das wichtigste hierhergehörige Alkaloïd ist das Nicotin, das Alkaloïd des Tabaks.

Nicotin. Das Nicotin hat die Formel $C_{10}H_{14}N_2$. Es ist eine durchsichtige, farblose, ölige Flüssigkeit, von einem, dem Tabak ähnlichen, Geruch; im flüssigen Zustande beträgt sein specifisches Gewicht bei 4^0 1.033; seine Dampfdichte ist 5.607; es hat einen brennenden Geschmack.

Das Nicotin nimmt allmälig den Sauerstoff der Luft auf, indem es braun und dickflüssig wird.

Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Terpentinöl, es ist etwas hygroscopisch, denn es kann in einer feuchten Atmosphäre Wasser aufnehmen.

Das gebildete Hydrat wird in einer Kältemischung fest, während die wasserfreie Base selbst bei — 10^0 noch nicht erstarrt.

Das Nicotin siedet bei 250^0, indem es sich theilweise verändert. Der beste Weg zu seiner Reinigung ist eine Destillation mit Wasser oder im luftleren Raum.

Seine Dämpfe greifen die Schleimhaut stark an.

Das Nicotin lenkt die Polarisationsebene nach links; seine wässrige Lösung ist sehr alkalisch und fällt viele Metallsalze.

Jod verbindet sich mit dem Nicotin zu einem neuem Alkali, dem Jodnicotin $C_{10}H_{14}N_2J_6$, das gerade wie das Nicotin selbst krystallinische Salze liefert. In der Hitze zersetzt sich das Jodnicotin unter Freiwerden von Jod; auch Kaliumhydrat scheidet aus demselben das Nicotin wieder ab.

Das Nicotin ist ein Derivat von zwei Molekülen Ammoniak und vereinigt sich mit zwei Molekülen einer einatomigen Säure. Seine Chl[illegible]asserstoffverbindung hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2.2HCl$.

Mit Jodwasserstoffäther behandelt, liefert es die Methyl- und Aethylderivate des zusammengesetzten Ammoniums $C_5H_8N = \left.\begin{matrix} C_5H_7''' \\ H \end{matrix}\right\} N$.

$$\underset{\text{Nicotin.}}{C_{10}H_{14}N_2} + \underset{\text{Aethyl-Jodid.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Aethyl-nicotyl-ammoniumjodid.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C_5H_7''' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.J\right)}$$

Diese, sonst ungewöhnliche, Art der Einwirkung der Jodwasserstoffäther veranlasst zur Annahme, dass das Nicotin zweimal die dreiatomige Gruppe C_5H_7 enthält und demnach die Formel $\left.\begin{matrix} C_5H_7''' \\ C_5H_7''' \end{matrix}\right\} N_2$ besitzt.

Fixe Alkaloïde.

Extraction. Die Methode der Extraction dieser Basen richtet sich nach dem Umstand, ob sie in Wasser löslich oder unlöslich sind. Sind sie, wie das meistens der Fall ist, unlöslich, so muss man ein Decoct der Pflanze mit reinem Wasser, wenn die in der Pflanze enthaltenen Salze löslich sind, oder mit Wasser, das mit einer Mineralsäure angesäuert ist, wenn das Gegentheil Statt hat, darstellen. Dann filtrirt man, concentrirt die Lösung und fällt sie mit Kalk, Ammoniak oder Natriumcarbonat. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet; nach dem Trocknen behandelt man ihn mit Alkohol, der das Alkaloïd auflöst, filtrirt und dampft die Lösung ein. Oft ist es nöthig die Lösung mit Thierkohle zu entfärben. Häufig muss man auch zur Reinigung andere Methoden einschlagen, die wir hier übergehen, da sie für jeden speciellen Fall verschieden sind, und uns deren Aufzählung zu weit führen würde.

Ist das Alkaloïd in Wasser löslich, so versucht man ein lösliches Chlorid oder Sulfat darzustellen und behandelt das Chlorid mit Silberoxyd; das Sulfat wird zur Entfernung der Schwefelsäure genau mit Barytwasser ausgefüllt.

In beiden Fällen bleibt das Alkaloïd im Wasser gelöst; man filtrirt und verdampft.

Eigenschaften. 1) Eine grosse Zahl dieser Alkaloïde haben scharf ausgeprägte, basische Eigenschaften und sättigen die stärksten Säuren. Alle sind sauerstoffhaltig.

2) Kaliumquecksilberjodid, Natriumphosphormolybdat, Gerbsäure fällen alle Alkaloïde ohne Ausnahme, selbst in verdünnter Lö-

sung. Das Jodomercurat oder das Phosphormolybdat sind besonders für analytische Zwecke ausgezeichnet, da sie die Alkaloïde und nur die Alkaloïde fällen.

3) Bei der Destillation mit Kalium- oder Natriumhydrat zersetzen sich die fixen Alkaloïde gewöhnlich; unter ihren Zersetzungsprodukten finden sich flüchtige Basen. Unter diesen Bedingungen liefert beispielsweise das Cinchonin Chinolin C_9H_7N, Lepidin $C_{10}H_9N$, Pyridin $C_{10}H_5N$, Piccolin C_6H_7N, Lutidin C_7H_9N, Collidin $C_8H_{11}N$.

4) Bei der Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl auf diese Verbindungen tritt direkte Addition ein. Das gebildete Jodid liefert bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd ein quaternäres Ammoniumhydrat.*) Alle diese Basen sind demgemäss als tertiäre aufzufassen. Im Uebrigen sind sie bald Monamine, bald Diamine.

5) Gewöhnlich sind diese Alkaloïde starke Gifte, wenigstens heftig wirkende Heilmittel.

Constitution der fixen Alkaloïde. Lange Zeit hindurch verglich man die natürlichen, sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen mit den Harnstoffen, d. h. man fasste sie als basische Amide auf.

Diese Annahme ist, wenigstens für die stark basischen Alkaloïde, nicht mehr möglich, die Harnstoffe sind stets sehr schwache Basen.

Die natürlichen sauerstoffhaltigen Basen sind eher mit den von Wurtz entdeckten, künstlichen, sauerstoffhaltigen Alkaloïden vergleichbar; der einzige Unterschied ist der, dass sie nicht, wie letztere, drei Atome ersetzbaren Wasserstoff haben. Der Unterschied ist leicht erklärlich; die Alkaloïde von Wurtz würden keinen ersetzbaren Wasserstoff mehr haben, wenn man Alkoholradikale an die Stelle derjenigen setzte, die sie enthalten. So würde z. B. die hypothetische Base, die entstehen könnte, wenn man im Trioxäthylamin $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right)'_3 \Big\} N$ drei Aethylmoleküle an die Stelle von drei Wasserstoffen setzte, durchaus in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit den natürlichen, sauerstoffhaltigen Alkaloïden vergleichbar sein.

$$\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix}C_2H_4'' \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{matrix}C_2H_4'' \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{matrix}C_2H_4'' \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O\right]' \end{matrix}\right\} N = C_{12}H_{27}NO_3$$

*) An dem Umstand, dass ein Alkaloïd mit Jodmethyl kein neues Substitutionsprodukt bildet, lässt sich erkennen, dass die Base ein quaternäres Derivat ist.

Die hauptsächlichsten natürlichen Alkaloïde sind folgende:

Die Alkaloïde der Körner aus Peganum Harmala.

Harmalin . . . . $C_{13}H_{14}N_2O$
Harmin . . . . $C_{13}H_{12}N_2O$

Alkaloïde des Opiums.

Morphin . . . . $C_{17}H_{19}NO_3$,aq
Codeïn . . . . $C_{18}H_{21}NO_3$,aq
Thebaïn . . . . $C_{19}H_{31}NO_3$
Papaverin . . . . $C_{20}H_{21}NO_4$
Narcotin . . . . $C_{23}H_{25}NO_7$
Narceïn . . . . $C_{23}H_{29}NO_9$

Alkaloïde der Strychnosarten.

Strychnin . . . . $C_{21}H_{22}N_2O_2$
Brucin . . . . $C_{23}H_{26}N_2O_4$,4aq.

Alkaloïde der Chinaarten.

Chinin . . . . }
Chinidin . . . . } $C_{20}H_{24}N_2O_2$,*n*aq
Chinicin . . . . }

Cinchonin . . . . }
Cinchonidin . . . . } $C_{20}H_{24}N_2O$
Cinchonicin . . . . }

Aricin . . . . $C_{23}H_{26}N_2O_4$

Das Alkaloïd des Eisenhuts.

Aconitin . . . . $C_{30}H_{47}NO_7$

Das Alkaloïd des Veratrum album.

Veratrin . . . . $C_{32}H_{52}N_2O_8$

Das Alkaloïd der Belladonna.

Atropin . . . . $C_{17}H_{23}NO_3$

Betrachtung der wichtigsten fixen Alkaloïde.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3+2aq$. — Zur Darstellung des Morphins erschöpft man das Opium mehrere Male mit Wasser und presst es jedes Mal aus. Die Flüssigkeiten werden mittelst eines Dampfstroms bei 65—75° eingedampft, nachdem man vorher 100 Gramm Marmorpulver für jedes Kilogramm Opium hinzugesetzt hat. Ist die Flüssigkeit syrupdick geworden, so fügt man Wasser hinzu und trennt das Calciumsalz der Meconsäure, das sich abgesetzt hat, durch Filtration; dann concentrirt man bei gelinder Wärme. Zu der concentrirten und noch warmen Flüssigkeit setzt man hierauf eine Lösung, die auf jedes Kilogramm Opium 100 Gramm Wasser, 50 Gramm Calciumchlorid und 8 Gramm Chlorwasserstoffsäure enthält und überlässt das Gemenge während 14 Tagen sich selber. Darauf presst man die gebildeten Krystalle von Morphinchlorhydrat in Leinwand aus, löst sie in Alkohol und lässt sie, nachdem man sie mit etwas Thierkohle entfärbt hat, von neuem krystallisiren.

Aus dem salzsauren Salz lässt sich dann das Morphin selbst mit Leichtigkeit darstellen; man löst das Salz in Wasser und fällt die Lösung mit Ammoniak, doch muss man hierbei nur ganz genau die zur Zersetzung des Salzes nothwendige Menge Ammoniak anwenden und nicht mehr, da das Morphin in Ammoniak etwas löslich ist.

Das gute Opium von Smyrna enthält 10—15 pCt Morphin.

Will man vollständig reines Morphin darstellen. so muss man es mit Aether erschöpfen, in dem es nicht löslich ist; hierdurch wird es von der Beimengung von Narcotin, mit dem es häufig vermengt ist, getrennt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen, kurzen rhombischen Prismen; kaltes Wasser löst etwa 0.001, warmes 0.002, Alkohol 0.05, Aether kaum Spuren; in fixen Alkalien und Ammoniak ist es leicht löslich; seine Lösungen sind sehr bitter und drehen die Polarisationsebene nach links.

Beim Erhitzen schmelzen die Morphinkrystalle, wobei 5.94 pCt., d. h. ein Molekül Krystallwasser frei wird; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten strahlig. Erhitzt man stärker, so verkohlt es, verbreitet einen harzigen Geruch und kann selbst mit lebhafter rother Flamme verbrennen. Mit concentrirter Salpetersäure nimmt das *Morphin* eine schön rothe Farbe an. Seine Lösungen reduciren Jod-

säure und fällen das Jod aus derselben. Mit Goldchlorid entsteht im Morphin eine blaue Färbung; Eisenchlorid färbt dasselbe gleichfalls blau; diese Färbung verschwindet indessen sehr bald.

Mit Jod bildet das Morphin eine Verbindung, das Jodmorphin, dessen Formel wahrscheinlich $4C_{17}H_{19}NO_3J_6$ ist.

Erhitzt man das Morphin mit kaustischen Alkalien auf 200°, so wird aus demselben Methylamin frei.

Jodmethyl und Jodäthyl wirken in der Hitze auf das Morphin und wandeln es in quaternäre Ammoniumjodide um, die bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in die entsprechenden Hydrate übergehen.

$$\underset{\text{Morphin.}}{C_{17}H_{19}NO_3} + \underset{\text{Jodäthyl.}}{C_2H_5J} = \underset{\text{Morphyl-äthyl-ammoniumjodid.}}{C_{17}H_{19}(C_2H_5)NO_3.J}$$

Durch Behandlung des Morphins mit verdünnten Säuren erhält man meist krystallinische, sehr bittere Salze, die in Wasser und Alkohol sehr löslich, unlöslich in Aether sind.

Diese Salze liefern mit kaustischen Alkalien und Ammoniak einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag von Morphin; sie werden auch durch die allgemeinen Reagentien auf Alkaloïde (Gerbsäure etc.) gefällt.

Mit Oxydationsmitteln behandelt, wird das Alkaloïd einfach oxydirt; Schützenberger hat bei der Behandlung des Morphinchlorhydrats mit Silbernitrit bei 60° unter Entwickelung von Stickoxyd das salzsaure Salz einer Base erhalten, deren Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ ist, die sich demnach von dem Morphin nur durch ein Mehr von einem Sauerstoff unterscheidet und aus diesem Grunde von Schützenberger Oxymorphin genannt wurde.

Durch Einwirkung von Silbernitrit auf concentrirte und siedende Lösungen von Morphinchlorhydrat hat derselbe Chemiker noch eine zweite Base erhalten, die noch ein Molekül Wasser mehr enthält und die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_5$ besitzt.

Mischt man eine einprocentige Lösung von einem Morphinsalz mit 10—15 Tropfen eine Silbernitratlösung von 1.77 pCt. Gehalt, so entsteht nach wenigen Minuten beim Schütteln ein schöner Niederschlag von reducirtem Silber.

Wurde das Silbernitrat vorher in einer Porzellanschaale erhitzt, so geht die Reduktion des Metalls fast augenblicklich von Statten, indem sich das Silber in einer anhängenden Schicht auf der Schaale absetzt.

Die gebräuchlichsten Salze des Morphins sind das Chlorhydrat, das Sulfat und das Acetat.

Das Chlorhydrat löst sich in 1 Theil kochendem und 20 Theilen kalten Wassers auf, es bildet im festen Zustande seidenglänzende Nadeln; seine Formel ist $C_{17}H_{19}NO_3.HCl+3aq$.

Das Sulfat hat die Zusammensetzung $(C_{17}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4+5aq$.

Die Formel des Acetats ist nicht genau bekannt, es ist ein unbeständiges, schwer krystallisirbares Salz, das beim Stehen Essigsäure verliert.

Das Morphin ist ein heftiges Gift. In der Medicin wendet man es in Dosen bis zu 0,01 an.

Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3+aq$. — Die bei der Darstellung des Morphins erhaltenen Krystalle von salzsaurem Salz, die man durch Ammoniak zersetzt, enthalten kleine Quantitäten von Codeïn. Diese Base bleibt beim Fällen mit Ammoniak in Lösung. Nach Trennung des Niederschlags erwärmt man die Flüssigkeit im Wasserbade, um den geringen Ueberschuss an Ammoniak zu vertreiben, damit sich die Gesammtmenge des Morphins absetzt. Dann trennt man durch Filtriren von neuem den Niederschlag, concentrirt das Filtrat und fällt mit kaustischem Kaliumhydrat. Der Niederschlag von Codeïn wird gewaschen, getrocknet, in Aether gelöst, der ihn in Krystallen absetzen lässt. Will man ganz reines Codeïn haben, muss man den Niederschlag vor der Krystallisation aus Aether von neuem in Chlorwasserstoffsäure lösen, mit Thierkohle entfärben und abermals fällen.

Aus wasserhaltigem Aether schiesst das Codeïn in rhombischen, Krystallwasser enthaltenden, aus wasserfreiem in oktaëdrischen Krystallen ohne Krystallwasser an. Es schmilzt bei 150° und zersetzt sich in einer höheren Temperatur.

Das Codeïn ist in Wasser leichter löslich als das Morphin, 100 pCt. Wasser lösen davon bei 15° 1.26 Theile, bei 100° 4 Theile.

Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich; durch seine Löslichkeit in Aether unterscheidet es sich von dem Morphin.

Seine Lösungen sind linksdrehend; sie bläuen rothes Lakmuspapier.

Das Codeïn wird durch Salpetersäure nicht geröthet, und nimmt eben so wenig mit Ferrisalzen eine blaue Färbung an. Es wird in der Medicin ebenso wie das Morphin als Sedatif für die Nerven angewandt. Seine Wirkung scheint weniger irritirend zu sein.

Die Salze des Codeïns sind fast alle krystallinisch, indessen bis jetzt nur noch wenig untersucht.

Jod bildet mit Codeïn eine Verbindung, das Jodcodeïn $C_{18}H_{21}NO_3.J_6$, die schon bei 100⁰ zerfällt.

Eine concentrirte alkoholische Codeïnlösung absorbirt Cyan, indem sie sich zuerst gelb, dann braun färbt; aus der Lösung schiessen allmälig Krystalle von Cyancodeïn $C_{18}H_{21}NO_3.Cy_2$ an.

Narcotin $C_{23}H_{25}NO_7$. Das Narcotin findet sich in dem Opiumkuchen, der unter der Presse bleibt, wenn man das Opium mit Wasser ausgezogen hat. Zu seiner Darstellung behandelt man den Kuchen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, die das Narcotin löst und presst ihn von Neuem aus. Die salzsaure Lösung wird mit Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag getrocknet und mit siedendem 80 procentischem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung setzt beim Verdampfen Narcotinkrystalle ab, die man durch eine neue Krystallisation reinigt, nachdem man sie nöthigenfalls vorher mit Thierkohle behandelt hat.

Das Narcotin krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen oder zu Büscheln vereinigten Nadeln, löst sich nicht in kaltem, in etwa 7000 Theilen kochendem Wasser, in 60 Theilen kaltem und 12 Theilen kochendem, absolutem Alkohol, in 33 Theilen kaltem und 19 Theilen kochendem Aether, seine Lösungen sind bitter und bläuen rothes Lakmuspapier.

Seine Lösungen sind stark linksdrehend, Säuren ändern sein Drehvermögen bedeutend und lassen es rechtsdrehend werden.

Das Narcotin ist weder in Ammoniak noch in Kaliumhydrat löslich; es färbt auch Ferrisalze nicht blau.

Das Narcotin schmilzt bei 170⁰ und erstarrt beim langsamen Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse, beim schnellen Erkalten bleibt es amorph. Es färbt sich etwas unter seinem Schmelzpunkt; bei 220⁰ bläht es sich auf, entwickelt Ammoniak und hinterlässt Hemipinsäure; erhitzt man es in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser auf 200⁰, so löst es sich zu einer röthlich gelben, sehr bitteren Flüssigkeit.

Bei der Destillation mit Kaliumhydrat entwickeln sich aus dem Narcotin Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin. Diese Produkte variiren je nach der angewandten Menge Kaliumhydrat.

Das Narcotin wirkt auf den thierischen Organismus weniger heftig als das Morphin ein, ist indessen doch so giftig, das 1.5 Gramm hinreichend sind, einen Hund zu tödten.

Die basischen Eigenschaften des Narcotins sind schwach; es bildet mit Säuren nur sehr wenig stabile Salze. Diese Salze zersetzen sich,

wenn man ihre Lösungen eindampft, nicht selten schon beim Verdünnen. Bleisubacetat scheidet aus denselben Narcotin ab; Eigenschaften, welche diese Base von den meisten anderen Alkaloïden unterscheiden.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Das Strychnin kommt neben Brucin in verschiedenen Strychnosarten vor; in den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von Strychnos nux vomica), den Ignatiusbohnen (Strychnos Ignatii), dem Schlangenholz (Wurzeln, namentlich von Strychnos colubrina) und dem Pfeilgift der Eingeborenen auf Borneo, Upas tiente (aus der Rinde von Strychnos tiente bereitet).

Zur Darstellung des Strychnins wendet man meist die Brechnüsse an; diese werden pulverisirt und mit sehr verdünnter heisser Schwefelsäure erschöpft; die saure Flüssigkeit wird mit überschüssigem Calciumhydrat gesättigt; es bildet sich hierbei ein Niederschlag von Calciumsulfat, Strychnin und Brucin. Dieser Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gepresst, getrocknet und dann mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das Strychnin und das Brucin löst. Man filtrirt in der Hitze, beim Erkalten setzt sich aus dem Alkohol die grösste Menge Strychnin in Krystallen ab, während das Brucin in Lösung bleibt und durch Verdampfen der Flüssigkeit erhalten werden kann. Man reinigt beide Alkaloïde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol.

Das Strychnin schiesst in rhombischen Krystallen an, ist farblos, geruchlos, schmeckt sehr bitter und ist so giftig, dass 0.05 Gramm in einer Viertelstunde unter den heftigsten Erscheinungen des Starrkrampfes den Tod eines Menschen herbeiführen.

Das Strychnin ist in 6667 Theilen Wasser von 10^0, in 2500 Theilen kochendem Wasser, nicht in Aether und den fetten Oelen, kaum in absolutem Alkohol, leichter in gewöhnlichem Weingeist, Chloroform und den flüchtigen Oelen löslich.

Eine alkoholische Lösung von Strychnin ist stark linksdrehend, durch Säuren wird es in seinem Drehvermögen modficirt. Bei der Destillation mit kaustischem Kaliumhydrat liefert das Strychnin eine Base, das Chinolin C_9H_7N.

Mischt man es mit Bleisuperoxyd oder Kaliumbichromat und setzt dann einen Tropfen Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine blaue Farbe, die bald ins Violette, dann ins Rothe und Gelbe übergeht.

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Strychnin nicht roth gefärbt, es färbt sich höchstens gelb.

Mit Chlor liefert das Strychnin Substitutionsprodukte, welche die

giftige Wirkung des Alkaloïds beibehalten. Mit Jod bildet es Jodstrychnin $4C_{21}H_{22}N_2O_2.J_6$.

Sehr charakteristisch ist das von Hofmann entdeckte Verhalten des Strychnins gegen Wasserstoffhypersulfid.

Vermischt man eine kalte, gesättigte, alkoholische Lösung von Strychnin mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, die freien Schwefel enthält, so entstehen nach einiger Zeit orangerothe, oft centimeterlange Nadeln, die in allen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich sind und die Zusammensetzung

$$C_{21}H_{24}N_2O_2S_3 = C_{21}H_{22}N_2O_2\ H_2S_3$$

haben, demnach eine Verbindung von Wasserstoffhypersulfid H_2S_3 mit Strychnin darstellen.

Uebergiesst man diese Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, so entfärben sie sich, auf Zusatz von Wasser scheiden sich farblose Oeltropfen von Wasserstoffhypersulfid ab, während Strychninsulfat in Lösung bleibt. Die Bildung der beschriebenen Verbindung ist für das Strychnin charakteristisch; bei anderen Alkaloïden, Chinin, Cinchonin, Brucin etc. hat sie nicht Statt; möglicherweise lässt sich diese Eigenschaft des Strychnins zu seiner Darstellung, Auffindung oder Abscheidung benutzen.

(Zugleich beweist diese Verbindung, dass das Wasserstoffhypersulfid nach der Formel H_2S_3 zusammengesetzt ist.)

Mit Jodmethyl liefert das Strychnin ein neues Alkaloïd, das durch Substitution eines Methylmoleküls für ein Wasserstoffatom entstanden und nicht giftig ist.

Die Strychninsalze sind sehr bitter, Natriumcarbonat und kaustische Alkalien rufen darin einen, im Ueberschuss unlöslichen, Niederschlag hervor. Durch Ammoniak entsteht ein im Ueberschuss löslicher Niederschlag, der aber nach einiger Zeit wieder ausfällt und dann in Ammoniak nicht weiter löslich ist.

Das Strychnin wird bei Lähmungen angewandt. Das Strychninsulfat wurde ohne Erfolg gegen Cholera versucht.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4aq$. Wir haben die Darstellungsweise dieses Alkaloïds schon erwähnt. Es besitzt folgende Eigenschaften:

Das Brucin krystallisirt in Prismen, ist wenig löslich in Wasser, immerhin aber mehr als das Strychnin, sehr löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Seine Lösungen sind linksdrehend; durch Säuren wird aber die linksdrehende Kraft abgeschwächt.

Die Brucinkrystalle enthalten vier Moleküle Wasser, das sie an der Luft verlieren, indem sie verwittern.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Brucin erst rosenroth, dann gelb und schliesslich grünlich gelb. Concentrirte Salpetersäure ruft in demselben eine schöne rothe Farbe hervor, nach Gerhardt entweicht bei dieser Reaktion Methylnitrit.

Bei der Destillation mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd liefert die Base, neben anderen Produkten, Ameisensäure und eine brennbare Flüssigkeit, die Methylalkohol zu sein scheint.

Jod liefert mit Brucin zwei besondere Verbindungen, eine von der Formel $2C_{23}H_{26}N_2O_4J_6$, die andere $4C_{23}H_{26}N_2O_4.J_6$.

Chlor und Brom liefern mit dem Brucin Substitutionsprodukte.

Die Brucinsalze haben einen bittern Geschmack und sind meist krystallinisch; Salpetersäure färbt sie, wie das Brucin selbst, roth.

Alkalien fällen aus den Brucinsalzen das Brucin, ebenso Ammoniak; in letzterem ist das Brucin im Ueberschuss löslich, setzt sich aber aus seiner Lösung nach einiger Zeit wieder ab, und ist dann in Ammoniak nicht weiter löslich.

Strychnin und Morphin treiben das Brucin aus seinen Salzen aus.

Verdünnt man Brucinsalzlösungen mit Wasser und setzt einen geringen Ueberschuss an Weinsäure zu, so trüben sich die Salze nur auf Zusatz von Alkalibicarbonaten.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2+n$aq. Das Chinin findet sich, zusammen mit dem Cinchonin in den verschiedenen Chinaarten. Die Königschinarinde enthält die grössten Mengen davon, sie ist desshalb auch die theuerste.

Zur Darstellung des Chinins aus der Chinarinde pulverisirt man letztere und kocht sie mehrere Male mit verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure aus, indem man die Masse nach jedem Auskochen auspresst. Ist sie erschöpft, so vereinigt man die Flüssigkeiten und fällt sie mit Natriumcarbonat, wodurch Chinin, Cinchonin und andere Beimengungen von der Flüssigkeit getrennt werden; der Niederschlag wird auf Leinwand gesammelt, ausgepresst, getrocknet und mit 85—90-procentigem Alkohol erschöpft.

Den Alkohol behandelt man dann mit genau so viel verdünnter Schwefelsäure, als man zur Sättigung der Basen bedarf, und dann destillirt man den Alkohol ab. Beim Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, die aus Chininsulfat besteht, während das viel löslichere Cinchoninsulfat in der Mutterlauge bleibt.

Man trennt die Krystalle von der Mutterlauge, behandelt sie mit Thierkohle und reinigt sie noch durch mehrmalige Umkrystallisationen.

Die Mutterlauge enthält noch Chinin; man fällt sie mit Natriumcarbonat, löst den Niederschlag von neuem in Schwefelsäure auf und trennt das Chininsulfat durch neue Krystallisationen.

Seit wenigen Jahren hat man diese Methode etwas modificirt. Anstatt die Chinarinde mit einer Säure zu erschöpfen, einem Alkalicarbonat zu fällen und den Niederschlag mit Alkohol aufzunehmen, stellt man direkt eine erste alkoholische Lösung dar, indem man die pulverisirte Chinarinde mit Kalk mischt und mit Alkohol erschöpft; der Kalk verbindet sich mit Chinasäure und der Chinagerbsäure, mit welchen die Basen verbunden waren, und diese werden frei und lösen sich in Alkohol.

Das reine Chininsulfat wird aus diesen Lösungen in der vorher beschriebenen Weise dargestellt.

Das reine Chinin erhält man, indem man ein Alkali zu dem Chininsulfat setzt.

Das auf diese Weise dargestellte Chinin ist eine weisse, amorphe Masse, geruchlos, sehr bitter, die in etwa 350 Theilen kaltem, in 400 Theilen warmem Wasser, in 2 Theilen Alkohol, 60 Theilen Aether, 6 Theilen Chloroform, in flüchtigen und fetten Oelen löslich ist. Seine alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, die Grösse der Drehung nimmt mit zunehmender Temperatur ab und wächst mit Säuren.

Das Chinin ist eine starke Base, die rothes Lakmuspapier bläut und mit den meisten Säuren wohl ausgesprochene Salze giebt; es löst sich in Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält zu einem löslichen Carbonat.

Fällt man eine verdünnte Lösung von Chininsulfat mit überschüssigem Ammoniak und lässt das Gemenge einige Zeit stehen, so bilden sich feine Nadeln, die drei Moleküle Krystallwasser enthalten; dieses aus reinem Chinin bestehende Hydrat setzt sich aus seiner alkoholischen Lösung nicht in Krystallen ab.

Man erhält ein anderes Hydrat, das nur ein Molekül Wasser einschliesst, wenn man frisch gefälltes und feucht erhaltenes Chinin mit Luft in Berührung lässt. Dieses zweite Hydrat lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Das Chinin ist leicht in verdünnten Säuren löslich; diese Lösungen sind stark dichroïtisch.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Chinin in der Kälte ohne Färbung auf, in der Hitze wird die Schwefelsäurelösung *roth und dann schwarz.*

Setzt man einer Chininsalzlösung Chlorwasser und einige Tropfen Ammoniak zu, so entsteht eine grüne Färbung, die violett und dann dunkelroth wird, wenn man von neuem Chlorwasser zusetzt, ohne einen Ueberschuss an Ammoniak anzuwenden.

Setzt man zu einer Lösung von Chininsulfat concentrirtes und chlorwasserstoffsäurefreies Chlorwasser und pulverisirtes Kaliumferrocyanid hinzu, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine dunkelrothe Farbe an. Dieselbe Färbung entsteht auch, wenn man an Stelle des Kaliumferrocyanids Kalk- oder Barytwasser oder selbst Natriumborat oder Natriumphosphat nimmt.

Reibt man Chinin mit Jod zusammen, so entsteht eine braune Masse, welche die Formel $2C_{20}H_{34}N_2O_2.J_2$ hat.

Setzt man zu einer concentrirten und heissen essigsauren Lösung von neutralem Chininsulfat eine alkoholische Jodlösung, so erhält man ein Jodchininsulfat $C_{20}H_{24}N_2O_2J_2H_2SO_4$. Nach einiger Zeit setzt sich dieses in grossen, wohlkrystallisirten Blättchen ab.

Dieses Salz hat dieselben optischen Eigenschaften wie der Turmalin, so dass man dasselbe an Stelle dieses Minerals bei der Construktion der Polarisationsapparate verwenden könnte.

Destillirt man Chinin mit Kaliumhydrat, so entsteht Chinolin neben Lepidin, Piccolin, Lutidin, Collidin.

Jodäthyl oder Jodmethyl verbinden sich mit dem Chinin zu Basen, die dem Typus Ammoniumhydrat entsprechen.

$$\underset{\text{Chinin.}}{C_{20}H_{24}N_2O_2} + \underset{\text{Jodäthyl.}}{C_2H_5J} = \underset{\text{Aethyl-chinyl-ammoniumjodid.}}{C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5.J}$$

Feuchtes Silberoxyd wandelt diese Jodide in die entsprechenden Hydrate um. Letztere haben stark ausgesprochene basische Eigenschaften.

Das Chinin ist ein ausgezeichnetes Mittel gegen Fieber.

Da sich die Base auf zwei Moleküle Ammoniak beziehen lässt, ist sie zweiatomig und zweibasisch.

Sie kann sich mit einem Molekül einer einatomigen Säure zu einem basischen Salz und mit zwei Molekülen zu einem neutralen Salz vereinigen.

$C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 3aq$ .... basisches Chlorhydrat.
$C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl$ .... neutrales Chlorhydrat.

Die basischen Salze sind indessen viel stabiler als die neutralen.

Das Chinin bildet auch zwei Sulfate, ein basisches, das im Handel vorkommende, das zwei Moleküle Chinin auf ein Molekül Schwefel-

säure enthält und $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4+7aq$ zusammengesetzt ist, und ein neutrales, das entsteht, wenn man zu dem vorher erwähnten Sulfat noch ein Mal so viel Schwefelsäure hinzusetzt, als es schon enthält. Seine Formel ist $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4+7aq$. Da letzteres viel löslicher als das basische Sulfat, ist es immer gut, pharmaceutischen Präparaten, in denen das letztere vorkommt, zur Lösung etwas Schwefelsäure hinzuzusetzen.

Mehrere Chemiker bezeichnen die von uns als basisch beschriebenen Salze als neutral und die von uns als neutral aufgeführten als saure. Da das Chinin ein Diamin ist, scheint die von uns vorgeschlagene Nomenklatur vorzuziehen zu sein.

Da das Chininsulfat ein ausgezeichnetes Heilmittel, aber auch sehr theuer ist, so ist es nicht selten verfälscht. Als Verfälschungen kommen vor: krystallisirtes Calciumsulfat, Borsäure, Mannit, Zucker, Stärke, Stearinsäure und Chinidin- und Cinchoninsulfat. Die Methode, nach der man solche Verfälschungen entdecken kann, ist folgende:

1) Erhitzt man Chininsulfat gelinde mit Alkohol auf 21° und zwar 2 Gramm des Salzes auf 120 Gramm Alkohol, so löst es sich vollständig; bleibt ein Rückstand, so ist das Chinin mit Stärke, Magnesium, Mineralsalzen oder anderen fremden Beimengungen versetzt.

2) Etwa in Alkohol lösliche Mineralsubstanzen findet man durch Glühen des zu untersuchenden Salzes. Derartige Substanzen bleiben zurück, während das reine Chininsulfat keinen Rückstand lässt.

3) Das Salicin erkennt man an der dunkelrothen Färbung, die das zu untersuchende Salz mit concentrirter Schwefelsäure annimmt.

4) Stearinsäure bleibt als Rückstand bei dem Lösen von Chininsulfat in angesäuertem Wasser.

5) Um Zucker oder Mannit aufzufinden, löst man das Salz in angesäuertem Wasser und fällt die Lösung mit einem geringen Ueberschuss an Barytwasser; es bildet sich ein Niederschlag von Chinin und Bariumsulfat. Dann leitet man einen Strom Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit, um alles übrige Barium als unlösliches Bariumcarbonat zu fällen, kocht, um das möglicherweise durch Kohlensäureanhydrid gelöste Chinin wieder zu fällen und filtrirt; ist das untersuchte Sulfat rein, so darf das Filtrat beim Verdampfen keinen beträchtlichen Rückztand hinterlassen; bleibt ein solcher zurück, so war Mannit oder Zucker beigemengt.

6) Cinchoninsulfat kommt im käuflichen Chininsulfat fast immer bis zu 2—3 pCt. vor; dieses ist keine Verfälschung, sondern eine *unvollständige Reinigung.*

Die beste Methode zur Ermittelung der bezüglichen Mengen von Chinin und Cinchonin in einem zu untersuchenden Sulfat ist folgende:

Man setzt einem oder zwei Grammen des Salzes einige Gramme Ammoniak und mit Wasser gewaschenen Aether hinzu, schüttelt stark und lässt absetzen. Die obere ätherische Schicht enthält alles Chinin, während das Cinchonin auf der Oberfläche der wässrigen Schicht suspendirt bleibt, da es ebensowenig in Wasser als in Aether löslich ist. Man trennt den Aether mittelst eines Scheidetrichters ab, verdampft ihn und wiegt den Rückstand den er lässt. Dann wiederholt man denselben Versuch, indem man jedoch an Stelle des Aethers Chloroform anwendet, das sowohl das Chinin als das Cinchonin löst. Verdampft man das Chloroform, so bleibt ein Rückstand, der schwerer ist als der vom Aether herrührende.

Der Unterschied im Gewicht dieser beiden Rückstände giebt das Gewicht des vorhandenen Cinchonins.

7) Zur Ermittelung des Chinidins macht man die verschiedene Löslichkeit des Chinin- und Chinidinoxalats nutzbar. Das Chinidinoxalat ist in kaltem Wasser so löslich, dass es beim Mischen von Lösungen von Ammoniumoxalat und Chinidinsulfat nicht ausfällt, während das Chininoxalat unter denselben Bedingungen fast vollständig ausfällt, so dass das Filtrat nur noch Spuren davon enthält.

Man verfährt folgendermaassen:

Man löst 10 Gramm des zu untersuchenden Salzes in Wasser, fällt mit einem leichten Ueberschuss von Ammoniumoxalat und filtrirt. Ist das Sulfat rein, so trübt sich die Flüssigkeit kaum auf Zusatz von Ammoniak, enthält es dagegen Chinidinsulfat, das sich vollständig im Filtrat vorfindet, so entsteht mit Ammoniak ein reichlicher Niederschlag.

Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O$. Wie schon bemerkt, enthält die bei der Darstellung des Chininsulfats erhaltene Mutterlauge Cinchoninsulfat. Um aus dieser letzteren die Base im Zustande der Reinheit darzustellen, fällt man sie mit Natriumcarbonat und erschöpft den Niederschlag mit Aether, der das Chinin löst, während das Cinchonin bleibt. Dann löst man letzteres in Alkohol, behandelt es mit Thierkohle, filtrirt und lässt es langsam verdampfen, das Cinchonin krystallisirt hierbei in farblosen, glänzenden, vierseitigen Säulen oder Nadeln ohne Krystallwasser.

Das Cinchonin ist in kaltem Wasser unlöslich und bedarf 2500 *Theile* heissen Wassers zu seiner Lösung; es löst sich weniger leicht

als Chinin in Alkohol, kaum in Aether; es ist etwas löslich in Chloroform, fetten und flüchtigen Oelen und von bitterem Geschmack, der indessen in Folge der geringen Löslichkeit der Base nur langsam zum Bewusstsein kommt.

Cinchoninlösungen haben eine alkalische Reaktion und sind linksdrehend. Das Drehvermögen wird durch Säuren abgeschwächt.

Das Cinchonin schmilzt bei 165° zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; in höherer Temperatur sublimirt es unter Verbreitung eines aromatischen Geruches.

Das Cinchonin lässt sich in Atmosphären von Wasserstoff oder Ammoniakgas in Prismen sublimiren, die oft 2 Centimeter lang sind.

Das Cinchonin widersteht den Oxydationsmitteln ziemlich gut; es löst sich mit Leichtigkeit in Säuren und bildet wohl charakterisirte Salze.

Mit Chlor oder Brom giebt es gechlorte oder gebromte Basen. Diese Salzlösungen färben sich nicht, wie die entsprechenden Chininverbindungen, auf Zusatz von Aether, Chlorwasser und Ammoniak grün.

Gegen Jod verhält sich das Chinidin wie das Chinin.

Bei der Destillation mit Kaliumhydrat liefert das Chinidin dieselben Basen wie das Chinin, nämlich Chinolin C_9H_7N, Lepidin $C_{10}H_9N$, Pyrridin $C_{10}H_5N$, Piccolin C_6H_7N, Lutidin C_7H_9N und Collidin $C_8H_{11}N$.

Die fiebervertreibende Kraft des Cinchonins ist geringer als die des Chinins.

Die Cinchoninsalze sind im Allgemeinen in Wasser und Alkohol löslicher als die entsprechenden Chininsalze.

Ebenso wie das Chinin liefert das Cinchonin mit jeder Säure zwei Salze; ein neutrales mit zwei Molekülen einer einatomigen Säure, oder einem Molekül einer zweiatomigen Säure auf ein Molekül Cinchonin, und ein basisches, das ein Molekül einer einatomigen Säure auf ein Molekül Cinchonin oder ein Atom einer zweiatomigen Säure auf zwei Atome Cinchonin enthält.

Basisches Chlorhydrat.	$C_{20}H_{24}N_2O.HCl$
Neutrales Salz	$C_{20}H_{24}N_2O_2.(HCl)_2$
Basisches Sulfat.	$(C_{20}H_{24}N_2O)_2.H_2SO_4+3aq.$
Neutrales Sulfat	$C_{20}H_{24}N_2O$ $H_2SO_4+2aq.$

Das Cinchonin verhält sich gegen Jodmethyl genau wie das Chinin, indem es Alkalijodide bildet, die im freien Zustande vom

Typus Ammoniumhydrat ableitbar sind und deren Hydrate man durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf diese Jodide erhält.

$$C_{20}H_{24}N_2O + CH_3J = C_{20}H_{24}(CH_3)N_2.J$$

Cinchonin. Jodmethyl. Cinchonyl-methylammoniumjodid.

Aconitin $C_{30}H_{47}NO_7$. Diese Base kommt in den Blättern von Aconitum napellus vor. Zu ihrer Darstellung erschöpft man die Blätter mit Alkohol und behandelt die Lösung mit Kalkhydrat. Das auf diese Weise in Freiheit gesetzte Alkaloïd bleibt gelöst; man filtrirt, setzt dem Filtrat Schwefelsäure hinzu, wobei Calciumsulfat ausfällt, das man durch Filtration trennt. Dann verdampft man zur Entfernung des Alkohols und fällt das mehr oder weniger unreine Aconitin aus der wässrigen Lösung mit einem Alkalicarbonat. Der in Alkohol wieder gelöste Niederschlag wird mit Thierkohle entfärbt und abgedampft, der Rückstand abermals in Schwefelsäure gelöst und mit Alkalicarbonat gefällt. Die sich absetzende Masse liefert bei der Behandlung mit Aether reines Aconitin.

Im reinen Zustande scheidet sich das Aconitin aus seiner Lösung in wässrigem Alkohol bald in weissen, pulverförmigen Körnern, bald als compakte, durchsichtige, glasige Masse ab. Es ist geruchlos und sehr bitter, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 50 Theilen heissem Wasser. Seine wässrige Lösung ist stark alkalisch; es löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether. Durch Salpetersäure wird es nicht gefärbt, Schwefelsäure färbt es erst gelb, dann röthlichviolett.

Das Aconitin schmilzt bei 80° und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, ohne dabei Wasser zu verlieren, bei 220° färbt es sich braun und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Mit Jodtinktur entsteht ein orangefarbiger Niederschlag.

Das Aconitin ist ein heftiges Gift; 0.001 Gramm tödten einen Vogel in einigen Minuten, 0.005 Gramm augenblicklich. Das Thier stirbt unter Erscheinungen des Starrkrampfes, seine Pupille dehnt sich dabei aus.

Die Aconitinsalze sind nur schwierig zu krystallisiren; sie lösen sich leicht in Alkohol und Wasser ohne zerfliesslich zu sein.

Alkalien fällen das Aconitin aus seiner wässrigen Lösung.

Veratrin $C_{32}H_{52}N_2O_8$. Das Veratrin findet sich im Sabadillasamen, dem Samen von Veratrum sabadilla und in der weissen Nieswurzel, Veratrum album; wahrscheinlich auch in anderen Veratrumarten. Man stellt es aus den noch mit ihrer Hülle versehenen, pulverisir-

ten Körnern ebenso dar, wie das Aconitin aus dem Aconitum napellus.

Das Veratrin erscheint gewöhnlich als weisses oder weisslich grünes, krystallinisches Pulver. Bei dem langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung schiesst es in langen, rhombischen Prismen an.

Es ist unlöslich in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten, sehr löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether. Seine Lösungen bläuen Lakmus.

Das Veratrin schmilzt in der Hitze und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch concentrirte Salpetersäure nimmt es eine schöne scharlachrothe Farbe an, die bald ins Gelbe übergeht, Schwefelsäure färbt es erst gelb, dann blau; concentrirte Salzsäure löst es, besonders in der Wärme, zu einer dunkel violetten Flüssigkeit auf.

Das Veratrin löst sich in verdünnten Säuren. Beim Verdampfen solcher Lösungen erhält man Salze, von denen viele krystallinisch sind. Fixe Alkalien und Ammoniak fällen das Veratrin aus seinen Lösungen.

Das Veratrin ist ein starkes Gift; 0.003 Gramm tödten eine Katze in 10 Minuten; in der Nase erregt es, selbst in geringer Quantität, Niessen, in schwacher Dose angewandt ruft es Erbrechen und Abführen hervor.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$. Das Atropin, auch Daturin genannt, findet sich in der Wurzel der Tollkirsche, Atropa belladonna, und dem Samen des Stechapfels, Datura stramonium.

Zu seiner Darstellung aus der Belladonnawurzel trocknet und pulverisirt man diese und erschöpft sie mit Alkohol; zu der Lösung fügt man Calciumhydrat hinzu, um die Base in Freiheit zu setzen und filtrirt. Das Filtrat wird mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure gesättigt, gekocht, um den darin enthaltenen Alkohol zu entfernen und mit Kaliumcarbonat gefällt. So wie die Lösung anfängt trübe zu werden, filtrirt man; aus dem Filtrat krystallisirt das Atropin nach einiger Zeit heraus. Man reinigt es durch mehrere Umkrystallisationen aus Alkohol. Bei der Darstellung des Atropins muss man eine allzu hohe Temperatur vermeiden, da das Atropin sehr veränderlich ist.

Das Atropin krystallisirt in zarten, seidenartigen, locker zusammengehäuften Nadeln; es ist wenig löslich in Wasser, löslich in Aether *und sehr löslich in* Alkohol; es ist sehr alkalisch, von bitterem

Geschmack, schmilzt bei 90° und ist bei 140°, unter theilweiser Zersetzung, flüchtig.

Das Atropin löst sich leicht in Säuren, seine Salze sind nur schwierig krystallinisch und an der Luft veränderlich.

In Chlorsäure ist es löslich, setzt sich aber bei freiwilligem Verdunsten aus derselben wieder ab; Salpetersäure greift es unter Entwickelung von Dämpfen an.

Kocht man Atropin längere Zeit mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich ein aufschwimmendes Oel, das beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt.

Der auf diese Weise entstandene Körper hat saure Eigenschaften. Die Chlorwasserstoffsäure hält ein Alkaloïd in Lösung, das die Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$ hat. Früher schon hatte man durch Einwirkung von Bariumhydrat das Atropin in eine Säure, die **Atropinsäure** und ein Alkaloïd, das Tropin, gespalten.

Kraut, der den zuletzt erwähnten Versuch angestellt hat, hat nachgewiesen, dass die durch Einwirkung des Baryts dargestellten Verbindungen mit den aus Chlorwasserstoffsäure dargestellten identisch sind.

Die Zusammensetzung der Atropinsäure scheint jetzt vollständig festgestellt zu sein. Die Säure ist ein Isomer der Zimmtsäure und hat die Formel $C_9H_8O_2$. Die Chemiker, die sie aus Chlorwasserstoffsäure dargestellt hatten, schrieben sie zwar $C_{24}H_{22}O_5$, das rührt aber von dem Umstand her, dass sie auf diesem Wege nur schwer rein darzustellen ist.

Die Atropinsäure ist stets, nach Versuchen von Lossen, von einer anderen Säure begleitet, die ein Molekül Wasser mehr als sie enthält, der Tropinsäure $C_9H_{10}O_3$; die Bildung dieser Produkte lässt sich durch folgende Gleichungen versinnlichen:

1) $$\underset{\text{Atropin.}}{C_{17}H_{23}NO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Tropinsäure.}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Tropin.}}{C_8H_{15}NO}$$

2) $$\underset{\text{Tropinsäure.}}{C_9H_{10}O_3} - \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Atropinsäure.}}{C_9H_8O_2}$$

Beim Erhitzen eines Gemenges von Atropin und Jodäthyl bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von Aethylatropiniumjodid $C_{17}H_{23}(C_2H_5)NO_3J$.

Das Atropin wirkt als heftiges Gift auf den Organismus. Es dehnt die Pupille stark aus, bringt ein Zusammenziehen des Schlun-

des, Trockenheit im Munde, Schwindel, Kopfweh und selbst den Tod herbei.

Die Salze des Atropins werden durch Alkalien nur aus ihren sehr concentrirten Lösungen gefällt; Tannin fällt sie nur in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure.

Harnsäure-Gruppe.

Die fundamentale Verbindung dieser Gruppe ist die Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$, die im Harn der Fleischfresser vorkommt. Die Pflanzenfresser produciren unter normalen Verhältnissen keine Harnsäure.

Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln spaltet sich die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan.

$$\underset{\text{Harnsäure.}}{C_5H_4N_4O_3} + \underset{\text{Wasser.}}{\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} = \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4N_2O}$$

Bei der Behandlung des Alloxans mit Basen verbindet sich dasselbe mit diesen, will man es aus diesen Verbindungen wieder abtrennen, so erhält man Alloxansäure $C_5H_4N_2O_5$.

$$\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Alloxansäure.}}{C_4H_4N_2O_5}$$

Kocht man die Alloxanate, so zerfallen sie in Mesoxalate und Harnstoff.

$$\underset{\text{Bariumalloxanat.}}{C_4H_2Ba''N_2O_5} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Bariummesoxalat.}}{C_3Ba''O_5} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4N_2O}$$

Bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln fixirt das Alloxan ein Molekül Wasserstoff und geht in Dialursäure über.

$$\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Dialursäure.}}{C_4H_4N_2O_4}$$

Bei kurz andauernder, reducirender Wirkung erhält man eine Verbindung von Alloxan mit Dialursäure; einen Körper, der aus der

Condensation von zwei Molekülen Alloxan zu einem einzigen, unter Fixirung von H_2, herrührt. Diesen Körper hat man Alloxantin genannt.

$$\underset{\text{Alloxan.}}{2C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Alloxantin.}}{C_8H_6N_4O_8}$$

Mengt man 9 Theile Dialursäure mit 5 Theilen bei 160° getrocknetem Glycerin und setzt das Gemenge während einiger Zeit einer Temperatur von 140—150° aus, so entsteht eine feste Masse. Zieht man mit Wasser aus dieser das beigemengte Glycerin aus, so bleibt das Ammoniumsalz einer neuen Säure, der Hydurylsäure, zurück. Löst man dieses Salz in kochendem Ammoniak und fällt mit Kupfersulfat, so entsteht ein Niederschlag von Kupferhydurylat, aus dem man mittelst Salzsäure die Hydurylsäure darstellen kann.

$$\underset{\text{Dialursäure.}}{5C_4H_4N_2O_4} = \underset{\text{Ammoniumhydurylat.}}{2C_8H_5(NH_4)N_4O_6} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{3CO_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert die Hydurylsäure folgende Derivate:

Die Violursäure (Nitrosobarbitursäure) . . . . . . $C_4H_3(NO)N_2O_3$
Die Dilitursäure (Nitrobarbitursäure) . . . . $C_4H_3(NO_2)N_2O_3$
Das Violantin (Verbindung der beiden vorhergegangenen Körper) . . . . $C_8H_6(NO.NO_2)N_4O_6$

$$\underset{\text{Hydurylsäure.}}{C_8H_6N_4O_6} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{NHO_3} = \underset{\text{Violursäure.}}{C_4H_3(NO)N_2O_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Hydurylsäure.}}{C_8H_6N_4O_6} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{2NHO_3} = \underset{\text{Dilitursäure.}}{C_4H_3(NO_2)N_2O_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Salpetrige Säure.}}{HNO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Behandelt man die Violur- oder die Dilitursäure mit Brom, so verlieren sie die Nitrogruppe zugleich mit einem Atom Wasserstoff, und nehmen dafür ein Molekül Brom auf; es bildet sich Bibrombarbitursäure.

$$\underset{\text{Violursäure.}}{C_4H_3(NO)N_2O_3} + \underset{\text{Brom.}}{2\left(\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right)} = NOBr + \underset{\text{Bromwasserstoff.}}{HBr} + \underset{\text{Bibrombarbitursäure.}}{C_4H_2Br_2N_2O_3}$$

Die Bibrombarbitursäure liefert, mit Reduktionsmitteln behandelt, die Monobrombarbitursäure $C_4H_3BrN_2O_3$ und Barbitursäure $C_4H_4N_2O_3$.

Tritt Wasser in Mitwirkung, so kann sich Hyduryl- und Dialursäure bilden.

Die Dialursäure $C_4H_4N_2O_4$ ist Oxybarbitursäure.

$$\underset{\text{Barbitursäure.}}{C_4H_4N_2O_3} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} = \underset{\text{Dialursäure.}}{C_4H_4N_2O_4}$$

Erhitzt man Barbitursäure einige Zeit, so wandelt sie sich, unter Verlust eines Moleküls Wasser, in Dibarbitursäure um.

$$\underset{\text{Barbitursäure.}}{2C_4H_4N_2O_3} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Dibarbitursäure.}}{C_8H_6N_4O_5}$$

So erhält man, ausgehend von dem Alloxan, dem ersten Oxydationsprodukte der Harnsäure folgende Reihen von Verbindungen:

Alloxan . . . . $C_4H_2N_2O_4$

Alloxansäure . . . . $C_4H_4N_2O_5$ = einem Molekül Alloxan, plus einem Molekül Wasser.

Mesoxalsäure . . . . $C_3H_2O_5$

Dialursäure . . . . $C_4H_4N_2O_4$ = einem Molekül Alloxan, plus einem Molekül Wasserstoff.

Alloxantin $C_8H_6N_4O_8$ = zwei Molekülen Alloxan, plus einem Molekül Wasserstoff (ein Molekül Alloxan plus einem Molekül Dialursäure).

Hydurylsäure $C_8H_6N_4O_6$ = zwei Molekülen Dialursäure weniger einem Atom Sauerstoff und einem Molekül Wasser.

Die Barbitursäure $C_4H_4N_2O_3$ = Dialursäure weniger einem Atom Sauerstoff.

Schliesslich die Brom-, Nitro-, Nitroso- und Nitronitrosoderivate der Barbitursäure.

Die Brombarbitursäure . . . . $C_4H_3BrN_2O_3$.

Die Bibrombarbitursäure . . . . $C_4H_2Br_2N_2O_3$.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, die Nitroso- und Nitroverbindungen des Hydantoïns darzustellen, die der Violursäure, Dilitursäure und dem Violantin entsprechen; ebensowenig ist das Monobrom- und Bibromhydantoïn dargestellt worden, welche Verbindungen der Monobrom- und Bibrombarbitursäure entsprechen.

In Summa existiren sieben Derivate der Parabansäure, die zu dieser Säure in demselben Verhältniss stehen, wie die Alloxanderivate zum Alloxan.

Die Parabansäure $C_3H_2N_2O_3$.

Die Oxalursäure $C_3H_4N_2O_4$ = Parabansäure plus einem Molekül Wasser.

Die Oxalsäure $C_2H_2O_4$.

Das Oxalantin, die Leucotursäure $C_6H_6N_4O_6$ = zwei Molekülen Parabansäure plus H_2.

Die Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ = einem Molekül Parabansäure plus H_2.

Die Allitursäure $C_6H_6N_4O_4$ = zwei Molekülen Allantursäure weniger H_2O, weniger O.

Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3$ = einem Molekül Hydantoïn plus H_2O.

Um den Parallelismus in den beiden Gruppen zu verdeutlichen, setzen wir sie einander gegenüber.

$C_4H_2N_2O_4$ Alloxan.	—	CO	=	$C_3H_2N_2O_3$ Parabansäure.
$C_4H_4N_2O_5$ Alloxansäure.	—	CO	=	$C_3H_4N_2O_4$ Oxalursäure.
$C_3H_2O_5$ Mesoxalsäure.	—	CO	=	$C_2H_2O_4$ Oxalsäure.
$C_8H_6N_4O_8$ Alloxantin.	—	2CO	=	$C_6H_6N_4O_6$ Leucotursäure. (Oxalantin.)
$C_4H_4N_2O_4$ Dialursäure.	—	CO	=	$C_3H_4N_2O_3$ Allantursäure.
$C_8H_6N_4O_6$ Hydurylsäure.	—	2CO	=	$C_6H_6N_4O_4$ Allitursäure.
$C_4H_4N_2O_3$ Barbitursäure.	—	CO	=	$C_3H_4N_2O_2$ Hydantoïn.

$C_4H_3BrN_2O_3$ . . . .
Brombarbitursäure.

$C_4H_2Br_2N_2O_3$ . . . .
Bibrombarbitursäure.

$C_4H_3(NO)N_2O_3$ . . . .
Violursäure.

$C_4H_3(NO_2)N_2O_3$ . . . .
Dilitursäure.

$C_8H_6(NO.NO_2)N_4O_6$ . . . .
Violantin.

. . . . $C_3H_6N_2O_3$
Hydantoïnsäure.

An die Parabangruppe reihen sich noch an:

1) Das Allantoïn, das beim Erhitzen der Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd entsteht.

$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + PbO_2 = \left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2 + C_4H_6N_4O_3$$

Harnsäure. Wasser. Bleisuperoxyd. Bleicarbonat. Allantoïn.

Das Allantoïn kommt fertig gebildet in der Amniosflüssigkeit der Kuh vor; bei der Behandlung mit Jodwasserstoff spaltet es sich, unter Abscheidung von Jod, in Hydantoïn und Harnstoff.

$$C_4H_6N_4O_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} + CH_4N_2O + C_3H_4N_2O_2$$

Allantoïn. Jodwasserstoff. Jod. Harnstoff. Hydantoïn.

2) Der Tribromacetylharnstoff $C_3H_3Br_3N_2O_2$, den man bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Bibrombarbitursäure, in Gegenwart von Wasser, erhält.

$$C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O + Br_2 = CO_2 + HBr + C_3H_3Br_3N_2O_2$$

Bibrombarbitursäure. Wasser. Brom. Kohlensäureanhydrid. Bromwasserstoff. Tribromacetylharnstoff.

3) Das Isobiuret $C_2H_5N_3O_2$, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Tribromacetylharnstoff entsteht.

$$C_3H_3Br_3N_2O_2 + NH_3 = C_2H_5N_3O_2 + CHBr_3$$

Tribromacetylharnstoff. Ammoniak. Isobiuret. Bromoform.

4) Der Bromacetylharnstoff, den man durch Einwirkung von gebromtem Acetylbromid auf Harnstoff erhält:

$$C_2H_2BrO.Br + CH_4N_2O = C_3H_5BrN_2O_2 + HBr$$

Gebromtes Acetylbromid. Harnstoff. Bromacetylharnstoff. Bromwasserstoff.

Aus dem Bromacetylharnstoff kann man das Hydantoïn synthetisch darstellen; zu dem Zweck erhitzt man ersteren Körper mit alkoholischem Ammoniak. Es tritt ein Molekül Bromwasserstoff aus, indem der Bromacetylharnstoff in Glycolylharnstoff oder Hydantoïn übergeht.

$$C_3H_5BrN_2O_2 + NH_3 = NH_4Br + C_3H_4N_2O_2$$

Bromacetylharnstoff. Ammoniak. Ammoniumbromid. Hydantoïn.

Dem Alloxan, Alloxantin, der Dialursäure und der Oxalursäure entsprechen Amide, die wir näher betrachten werden.

Behandelt man Alloxan in der Hitze mit Ammoniak, so entsteht eine, als Mycomelinsäure bezeichnete, Verbindung, die das Alloxanamid ist und die Zusammensetzung $C_4H_4N_4O_2$ hat.

$$C_4H_2N_2O_4 + 2NH_3 = 2H_2O + C_4H_4N_4O_2$$

Alloxan. Ammoniak. Wasser. Alloxanamid.

Giesst man eine Lösung von Ammoniumchlorid in eine Lösung von Alloxantin, so entsteht Dialuramid (Uramyl) $C_4H_5N_3O_3$, Alloxan und Chlorwasserstoffsäure.

$$C_8H_6N_4O_8 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4$$

Alloxantin. Ammoniumchlorid. Dialuramid. (Uramyl.) Alloxan.

$$+ HCl + H_2O$$

Chlorwasserstoff. Wasser.

Lässt man Silber- oder Quecksilberoxyd auf Dialuramid einwirken, so dass dieser Körper langsam oxydirt wird, so erhält man Ammoniumpurpurat, auch Murexid genannt. Dieser Körper ist das Ammoniumsalz des Alloxantinamids (der Purpursäure), die im freien Zustande noch unbekannt ist.

$$2C_4H_5N_3O_3 + O = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + \left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$$

Dialuramid. Sauerstoff. Ammoniumpurpurat. Wasser.

Rösing und Schischkoff haben einen Körper erhalten, den sie Oxalan nennen; er entsteht bei Behandlung des Alloxans mit Ammoniak in Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure. Das Oxalan hat die Formel $C_3H_5N_3O_3$ und entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Alloxan.}}{2C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} = \underset{\text{Oxalan.}}{C_3H_5N_3O_3} + \underset{\text{Dialursäure.}}{C_4H_4N_2O_4} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{CO_2}$$

Strecker hat nachgewiesen, dass dieser Körper als Oxaluramid angesehen werden muss; denn wendet man bei diesem Versuch nicht Ammoniak, sondern eines seiner Derivate, Aethylamin, Anilin, Toluidin etc. an, so entstehen Verbindungen, die Oxalan darstellen, in dem ein Wasserstoffatom durch Aethyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt ist.

Das phenylhaltige Produkt ist ferner identisch mit dem Phenyloxaluramid (Oxaluranilid), das Laurent und Gerhardt durch direkte Einwirkung von Anilin auf Parabansäure erhalten haben.

$$\underset{\text{Paraban-säure.}}{C_3H_2N_2O_3} + \underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Phenyloxalur-amid.}}{C_3H_4(C_6H_5)N_3O_3}$$

Den erwähnten Verbindungen muss man auch noch die Thionursäure $C_4H_5N_3O_4.SO_2$ anschliessen. Diese Verbindung, die die Elemente des Alloxans, des Ammoniaks und des Schwefeligsäureanhydrids enthält, stellt man dar, indem man einen Strom Schwefeligsäureanhydrid durch eine kochende, ammoniakalische Lösung von Alloxan leitet.

$$\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} + \underset{\text{Schwefelig-säureanhydrid.}}{SO_2} = \underbrace{C_4H_5N_3SO_6 = C_4H_5N_3O_4.SO_2}_{\text{Thionursäure.}}$$

Beim Sieden trübt sich die Lösung der Thionursäure; Schwefelsäure wird frei, indem sich Dialuramid absetzt.

$$\underset{\text{Thionur-säure.}}{C_4H_5N_3O_4.SO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefel-säure.}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Dialur-amid.}}{C_4H_5N_3O_3}$$

Um zu verstehen, wie alle diese Ammoniakderivate sich bilden, muss man im Gedächtniss behalten, dass das Alloxan, mit Reductionsmitteln behandelt, Wasserstoff fixirt und in Dialursäure übergeht, dass letztere mit Oxydationsmitteln Wasserstoff verliert und sich in

Alloxan zurück verwandelt; schliesslich, dass das Alloxantin eine Verbindung von Alloxan und Dialursäure ist.

Behandelt man Alloxan mit Ammoniak, so vereinigen sich diese beiden Körper, unter Austritt von Wasser, indem Alloxanamid, Mycomelinsäure, entsteht.

Lässt man Schwefeligsäureanhydrid an der Reaktion Theil nehmen, so verbinden sich alle Körper zunächst zusammen; erhitzt man aber, so geht das Schwefeligsäureanhydrid als Reduktionsmittel in Schwefelsäure über und es bildet sich Dialuramid.

Man begreift auch, dass sich das Dialuramid bildet, wenn man ein Ammoniaksalz auf Alloxantin einwirken lässt; in diesem Falle muss aber Alloxan frei werden.

Endlich ist es auch natürlich, dass man das Dialuramid durch Oxydation in Alloxantinamid verwandelt, indem man ihm Sauerstoff entzieht.

Später hat Baeyer, dem man alle in den letzten Jahren entdeckten Harnsäurederivate verdankt, beobachtet, dass das Uramyl auch bei der Behandlung der Dilitursäure oder Violursäure mit nascirendem Wasserstoff entsteht. Diese Reaktion ist derjenigen analog, nach der aus Nitrobenzoësäure durch nascirenden Wasserstoff Oxybenzamid entsteht. Denn die Dialursäure stellt Oxybarbitursäure, die Dilitursäure Nitrobarbitursäure dar.

$C_7H_5(NO_2)O_2$	+	H_6	=	$2H_2O$	+	$C_7H_7NO_2$
Nitrobenzoë-säure.		Wasser-stoff.		Wasser.		Oxybenz-amid.
$C_4H_3(NO_2)N_2O_3$	+	H_6	=	$2H_2O$	+	$C_4H_5N_3O_3$
Dilitur-säure.		Wasser-stoff.		Wasser.		Dialur-amid.

Baeyer hat ferner beobachtet, dass das Dialuramid direkt die Dämpfe der Cyansäure absorbirt, indem eine neue Säure entsteht, die von der Harnsäure durch ein Mehr von einem Molekül Wasser unterschieden ist; diese Säure nennt er Pseudoharnsäure.

$C_4H_5N_3O_3$	+	$CNHO$	=	$C_5H_6N_4O_4$
Uramyl.		Cyan-säure.		Pseudo-harnsäure.

Constitution der Harnsäurederivate. Nach Baeyer haben die beiden Gruppen von Verbindungen, die wir an uns haben vorüber gehen lassen, eine ähnliche Constitution und sind nur durch die Natur der in ihnen vorhandenen Radikale verschieden. Sie leiten sich alle entweder von Harnstoff ab, in welchem Wasserstoff durch

gemischte Radikale ersetzt ist, oder von gemischtem Typus Harnstoff-Wasser oder Harnstoff-Ammoniak, in dem das Wasser oder Ammoniak durch ein mehratomiges Radikal mit dem Harnstoff zusammenhängen.

Diejenigen Körper, welche vom einfachen Harnstoff ableitbar sind, nennt er Ureïde, diejenigen, die sich vom gemischten Typus Harnstoff-Wasser herleiten, nennt er Uraminsäuren, die zum Typus Harnstoff-Ammoniak gehörigen Uramide. Als Biureïde endlich bezeichnet er die Verbindungen, die sich mit einem Doppelmolekül Harnstoff in Zusammenhang bringen lassen, und daher vier Atome Stickstoff enthalten.

Die Parabangruppe ist die einfachste der beiden; die darin auftretenden Radikale sind Acetyl C_2H_3O oder seine Substitutionsderivate Glycolyl C_2H_2O'', Oxalyl C_2O_2'' und Glyoxalyl C_2OH'''.

Die Parabansäure ist Oxalylharnstoff:

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C_2O_2)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 = C_3H_2N_2O_3$$

Parabansäure.

Das Hydantoïn ist Glycolylharnstoff:

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C_2H_2O)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 = C_3H_4N_2O_2$$

Hydantoïn.

Die Allantursäure ist eine Uraminsäure, d. h. ein Körper, der aus dem gemischten Typus Harnstoff-Wasser herstammt und in dem das dreiatomige Radikal der Glyoxalsäure C_2HO''' für H_3 eingetreten ist.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 \\ (C_2HO)''' \\ \left.H\right\} O\end{matrix} = C_3H_4N_2O_3$$

Allantursäure.

oder ein einfaches Ureïd:

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C_2O_2H)' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$$

wenn man nach späteren Versuchen von Debus für die Glyoxalsäure die Formel $\left.\begin{matrix}(C_2O_2H)' \\ H\end{matrix}\right\} O$ annimmt.

Das Allantoïn ist eine Verbindung der Allantursäure mit Harnstoff, die Leucotursäure eine Verbindung der Allantursäure und der Parabansäure, die Allitursäure eine Verbindung der Allantursäure und des Hydantoïns. Diese drei Körper entstehen durch Addition aller Elemente ihrer Composanten, unter Austritt von H_2O.

Sie enthalten vier Atome Stickstoff und lassen sich als Biureïde ansehen. Die Oxalursäure ist eine Uraminsäure, in der das Radikal Oxalyl $(C_2O_2)''$ auftritt, und die Hydantoïnsäure ist eine Uraminsäure, in der das Radikal Glycolyl $(C_2H_2O)''$ vorkommt.

Das Oxaluramid und Biuret sind Uramide.

In der folgenden Tabelle sind die rationellen Formeln aller zur Parabangruppe gehörigen Verbindungen zusammengestellt.

Ureïde.

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''\\ C_2H_3O\\ H_3\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{r}(CO)''\\ (C_2H_2O)''\\ H_2\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{r}(CO)''\\ (C_2O_2)''\\ H_2\end{array}\right\}N_2$$

Acetylharnstoff (und seine Bromderivate). — Hydantoïn. — Parabansäure.

Biureïde.

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''_2\\ (C_2HO)'''\\ H_5\end{array}\right\}N_4 \qquad \left.\begin{array}{r}(CO)''_2\\ (C_2HO)'''\\ (C_2H_2O)''\\ H_3\end{array}\right\}N_4 \qquad \left.\begin{array}{r}(CO)''_2\\ (C_2HO)'''\\ (C_2O_2)''\\ H_3\end{array}\right\}N_4 + aq$$

Allantoïn (Glyoxalbiureïd). — Allitursäure (Glyoxal-glycolyl-biureïd). — Leucotursäure (Glyoxal-oxalyl-biureïd).

Uraminsäure.

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}(CO)''\\ H_3\end{array}\right\}N_2\\ \left.\begin{array}{r}(C_2H_2O)''\\ H\end{array}\right\}O\end{array} \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}(CO)''\\ H_2\end{array}\right\}N_2\\ \left.\begin{array}{r}(C_2HO)'''\\ H\end{array}\right\}O\end{array} \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}(CO)''\\ H_3\end{array}\right\}N_2\\ \left.\begin{array}{r}(C_2O_2)''\\ H\end{array}\right\}O\end{array}$$

Hydantoïnsäure. — Allantursäure. — Oxalursäure.

Uramide.

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ H_3 \\ (C_2O_2)''\end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} N \qquad\qquad \left.\begin{matrix}(CO)'' \\ H_3 \\ (CO\ '')\end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Oxaluramid. Isobiuret.

Die Constitution der zur Alloxangruppe gehörigen Verbindungen lässt sich durch ähnliche Formeln ausdrücken, nur treten hier an Stelle der Radikale die Essigsäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Glyoxalsäure, die Radikale der Malonsäure $(C_3H_2O_2)''$, der Tartron- oder Oxymalonsäure $(C_3H_2O_3)''=(C_3H[OH]O_2)''$ und der Mesoxalsäure $(C_3O_3)''$; auch letzteres ist aus dem Malonyl durch Substitution O für H_2 entstanden.

$(C_3H_2O_2)''$ Malonyl. $(C_3O_3)''$ Mesoxalyl.

Zwischem dem Acetyl und dem Glycolyl walten dieselben Beziehungen wie zwischen dem Malonyl und dem dreiatomigen Tartronyl.

$(C_2H_3O)'$ Acetyl. $(C_2H_2O)''$ Glycolyl.

$(C_3H_2O_2)''$ Malonyl. $(C_3HO_2)'''$ Tartronyl.

Auch zwischen dem Malonyl und dem Mesoxalyl bestehen dieselben Beziehungen wie zwischen dem Glycolyl und Oxalyl.

$(C_2H_2O)''$ Glycolyl. $(C_2O_2)''$ Oxalyl.

$(C_3H_2O_2)''$ Malonyl. $(C_3O_3)''$ Mesoxalyl.

Hieraus folgt, dass die Glieder der Alloxangruppe unter sich dieselben Beziehungen haben, wie die Glieder der Parabangruppe.

In folgender Tabelle stellen wir die rationellen Formeln der hauptsächlichsten Glieder der Alloxanreihe, ähnlich wie das bei der Parabanreihe geschehen ist, zusammen:

Ureïde.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C_3H_2O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Barbitursäure (Malonylharnstoff).

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C_3H[OH]O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Dialursäure (Oxymalonylharnstoff).

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C_3O_3)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Alloxan (Mesoxalylharnstoff).

Biureïde.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''_2\\(C_3H_2O_2)''\\(C_3HO_2)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_4$$

Hydurylsäure (Malonyl-tartronyl-biureïd).

$$\left.\begin{matrix}(CO)''_2\\(C_3HO_2)'''\\H_5\end{matrix}\right\}N_4$$

Pseudoharnsäure (Tartronylbiureïd).

$$\left.\begin{matrix}(CO)''_2\\(C_3HO_2)'''\\(C_3O_3)''\\H_3\end{matrix}\right\}N_4 + aq$$

Alloxantin (Tartronyl-mesoxalyl-biureïd).

Uraminsäuren.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2 \quad \left.\begin{matrix}(C_3O_3)''\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alloxansäure.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \quad \left.\begin{matrix}(C_3HO_2)'''\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

Uramyl.

Zur Vervollständigung der Betrachtung der Harnsäuregruppe ist jetzt nur noch die Art und Weise zu erwähnen, wie man sich den Körper verschafft, der als Ausgangspunkt zur Darstellung der andern Körper dient, nämlich die Harnsäure.

Die Harnsäure wird zumeist aus den Schlangenexcrementen dargestellt. Man löst die vorher pulverisirten Excremente in verdünntem Kaliumhydrat und kocht so lange, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Dann filtrirt man die Flüssigkeit und leitet einen Strom von Kohlensäureanhydrid durch das Filtrat, wodurch ein weisser, fast unlöslicher Niederschlag von Kaliumbiurat entsteht, den man auf

ein Filter bringt und so lange wascht, bis die Waschwasser das ursprüngliche Filtrat fällen. Das Biurat wird dann von neuem in Kaliumhydrat gelöst und die Flüssigkeit in siedende, überschüssige Chlorwasserstoffsäure gegossen; es fällt dann vollständig weisse Harnsäure aus, die man auf ein Filter bringt und wascht.

Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, die in Wasser kaum löslich ist; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure, wird aber durch Wasser aus einer solchen Lösung wieder gefällt.

Behandelt man Harnsäure mit Salpetersäure, verdampft auf dem Wasserbade und setzt zu dem Rückstand Ammoniak, so bildet sich Murexid (das Ammoniaksalz des Alloxantinamids), welches eine prachtvoll rothe Farbe hat; diese, die Murexidprobe genannte Reaktion ist für die Harnsäure charakteristisch.

Bestimmung der Harnsäure im Harn. — Man setzt einem bekannten Gewicht Harn einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, wenn der Harn kein Albumin enthält; findet sich dasselbe darin vor, so ersetzt man die Salzsäure durch Essigsäure oder Phosphorsäure. Nach 24 Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem vorher gewogenen Filter, wascht ihn, trocknet und wiegt ihn. Nach Heintz verursacht die unvollständige Unlöslichkeit der Harnsäure nur einen Verlust von 0.09 pro Mille des angewandten Urins. Dieser Verlust wird bei Gegenwart von Albumin oder anderen, dem Blut entstammenden Körpern nicht grösser und wird in allen Fällen durch den gleichzeitig gebildeten Niederschlag einer gewissen Menge von Farbstoffen compensirt. Die Gegenwart von Verbindungen, die der Galle entstammen, können diesen Verlust aber bis auf 0.25 pro Mille steigern.

Guanin, Xanthin, Hypoxanthin etc.

An die Harnsäure schliessen sich drei Körper an, die sich mit denselben, sowohl durch ihre Zusammensetzung, als ihre Reaktionen, in Zusammenhang bringen lassen, das Xanthin $C_5H_4N_4O_2$, das Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$ und das Guanin $C_5H_5N_5O$.

Diese drei Körper kommen im Organismus vor, und werden nach Scherer auf folgende Weise dargestellt.

Zur Darstellung des Xanthins und Hypoxanthins entfettet man etwa 40 Kilogramm Pferdefleisch, hackt es und lässt es 24 Stunden mit kaltem Wasser maceriren, dann presst man es aus, kocht es einen Augenblick mit einer neuen Menge Wasser und presst es von neuem aus. Die in der Kälte bereitete Flüssigkeit wird durch Wärme coagulirt und zu der erwärmt gewesenen hinzugesetzt. Dann setzt man Barytwasser zu der Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr entsteht, bringt das Ganze zum Sieden, filtrirt und verdampft bei gelinder Wärme.

Ist die Flüssigkeit hinreichend concentrirt, lässt man sie mehrere Tage an einem kühlen Ort stehen, sammelt die abgeschiedenen Krystalle und concentrirt die Mutterlauge; aus dieser setzen sich beim ruhigen Stehen nach einigen Tagen Krystalle von Kreatin, sowie ein aus Xanthin und Hypoxanthin bestehender weisser Staub ab. Dieser Staub lässt sich ohne Schwierigkeit durch Schlemmen von den viel schwereren Kreatinkrystallen trennen.

Der weisse, von den Kreatinkrystallen getrennte Staub wird dann in Wasser gelöst und die Lösung mit der Mutterlauge des Kreatins vereinigt. Hierzu setzt man Kupferacetat und dampft ein. Hierbei bildet sich ein reichlicher Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt und so lange wascht, bis die Waschwasser farblos durchgehen. Dann löst man diesen Niederschlag in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und leitet zur Fällung des Kupfers einen Strom Schwefelwasserstoff durch die Lösung, erhitzt zum Sieden und filtrirt heiss.

Beim Concentriren erscheinen Krystallkrusten, die man entfernt. Ist die Concentration hinreichend vorgeschritten, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem mit Nadeln erfüllten Brei.

Diese Nadeln, welche man durch mehrmalige Umkrystallisationen aus Chlorwasserstoffsäure reinigt und mit Thierkohle entfärbt, sind das Chlorwasserstoffsäuresalz des Hypoxanthins; bei der Zersetzung mit Ammoniak liefern sie Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$.

Die vorher abgeschiedenen Krystallkrusten reinigt man in derselben Weise, sie bestehen aus Xanthinchlorhydrat, das bei der Zersetzung mit Ammoniak Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ liefert.

Zur Darstellung des Guanins behandelt man den Pankreas nach derselben Methode, wobei sich gleichfalls Krystallkrusten von Xanthinchlorhydrat absetzen, daneben aber auch prismatische Krystalle, die nicht aus Hypoxanthinchlorhydrat, sondern aus Guaninchlorhydrat bestehen; aus letzteren setzt man das Guanin $C_5H_5N_5O$ durch Ammoniak in Freiheit.

Das Guanin lässt sich auch aus dem Guano darstellen. Man kocht diesen mit Kalk und Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach grünliche Färbung hat, filtrirt und setzt bis zur Neutralisation Chlorwasserstoffsäure zu. Es bildet sich ein Niederschlag, der zu gleichen Theilen aus Guanin und Harnsäure besteht. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich aus diesem Guaninchlorhydrat ab, das man durch Ammoniak in Guanin zerlegt.

Das **Hypoxanthin** [Sarkin] $C_5H_4N_4O$ ist sehr wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Es ist ein sehr weisses Pulver.

Eine Hypoxanthinlösung giebt beim Erhitzen mit Kupferacetat einen grünen, flockigen Niederschlag. Auch durch Silbernitrat wird es gefällt. Letzterer Niederschlag ist in kochender Salpetersäure löslich, aus der er sich beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen absetzt.

Das Hypoxanthin ist in Mineralsäuren und Ammoniak löslich. Behandelt man es mit Salpetersäure, verdampft und giesst Ammoniak zu dem Rückstand, so bleibt dieser weiss oder wird kaum gelblich. Das Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Hypoxanthin liefert bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln Xanthin. Die Salpetersäure wirkt demnach gleichzeitig als Oxydationsmittel und substituirend ein.

Das **Xanthin** [Xanthioxyd $C_5H_4N_4O_2$] ist ebenfalls in Wasser sehr wenig löslich, löst sich dagegen in kaustischen Alkalien und Ammoniak mit Leichtigkeit. Die ammoniakalische Lösung wird in der Hitze von Kupferacetat gefällt.

Kohlensäureanhydrid scheidet das Xanthin aus alkalischer Lösung ab, beim Verdampfen mit Salpetersäure bleibt ein gelb gefärbtes Nitroprodukt zurück, das sich mit Natriumhydrat violett färbt; durch Reduktionsmittel kann man das Xanthin aus diesem Nitroprodukt wieder zurückbilden.

Das Xanthin ist eine ziemlich schwache Base.

Das **Guanin** $C_5H_5N_5O$ stellt ein gelbes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver dar, es verbindet sich mit starken Säuren zu wenig beständigen Salzen, die durch Wasser, oder wenn die Säure flüchtig ist, schon durch Wärme zersetzt werden. In Alkalien ist das Guanin auch leichter löslich als in Säuren.

Das Guanin verhält sich zum Xanthin wie die amidirten Säuren zu den Säuren, von denen sie herstammen. Diese Beziehungen werden durch *folgende Gleichungen* verdeutlicht:

$$C_5H_4N_4O_2 - HO + NH_2 = C_5H_5N_5O$$
Xanthin. Guanin.

$$C_3H_6O_3 - HO + NH_2 = C_3H_7NO_2$$
Milchsäure. Lactamidsäure (Alanin).

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure geht es in Xanthin über; da man aber, um mit salpetriger Säure auf Guanin wirken zu können, letzteres in Salpetersäure auflösen muss, so erhält man das Nitroprodukt des Xanthins, das man durch Reduktionsmittel in Xanthin überführen muss. Vernachlässigt man die Bildung des intermediären Produktes, so geht die Umwandlung des Guanins zu Xanthin nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_5H_5N_5O + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = C_5H_4N_4O_2 + N_2 + H_2O$$
Guanin. Salpetrige Säure. Xanthin. Stickstoff. Wasser.

Hiernach ist das Guanin ein Zwischenglied zwischen dem Guanin und dem Hypoxanthin.

Behandelt man Guanin mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat, so erhält man eine neue Base, das Guanidin CH_5C_3, Parabansäure und etwas Xanthin. Nach dieser Reaktion schliesst sich das Guanin der Harnsäuregruppe, zu der die Parabansäure gehört, an.

Das Guanidin ist eine starke Base; es zieht das Wasser und das Kohlensäureanhydrid der Luft an, indem ein Carbonat entsteht:

$$(CH_5N_3)_2,H_2O,CO_2.$$

Die Guanidinsalze sind gewöhnlich wohl krystallisirt. Die Base lässt sich von dem verdreifachten Ammoniaktypus ableiten, in welchem H_4 durch den vieratomigen C ersetzt sind, wie das die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$ andeutet. Nach Strecker ist das Guanidin $\left.\begin{matrix}CN\\H_5\end{matrix}\right\}N_2$ zu schreiben, es ist indessen bei dieser Annahme nicht verständlich, wie die Ammoniakmoleküle zusammenhalten werden, da in derselben kein mehratomiges Radikal, das sie zusammenhalten konnte, vorkommt.

Hofmann hat, wie bereits bemerkt, das Guanidin synthetisch, durch Einwirkung von Ammoniak auf orthokohlensaures Aethyl dargestellt.

$$C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + 3\left[N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\right] = 4\left[\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O\right] + N_3\begin{cases}C^{IV}\\H_5\end{cases}$$

Aethylortho-carbonat. Ammoniak. Alkohol. Guanidin.

Kreatin, Kreatinin, Sarkosin, Glycocyamin, Glycocyamidin.

Wir haben schon des Vorkommens einer krystallinischen Substanz, des Kreatins, im Muskelfleisch erwähnt; diese Substanz hat die Zusammensetzung $C_4H_9N_3O_2 + aq$.

Das Kreatin ist farblos, geschmacklos und ohne Einwirkung auf Reagenzpapiere; es ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem, in Alkohol weniger löslich als in Wasser, unlöslich in Aether.

Durch starke Säuren verliert das Kreatin Wasser und geht in Kreatinin über.

$$\underset{\text{Kreatin.}}{C_4H_9N_3O_2} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Kreatinin.}}{C_4H_7N_3O}$$

Kocht man es mit Barytwasser, so spaltet sich das Kreatin in Harnstoff und Sarkosin (Methylglycocoll), indem es die Elemente des Wassers aufnimmt.

$$\underset{\text{Kreatin.}}{C_4H_9N_3O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{Sarkosin.}}{C_3H_7NO_2}$$

Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert das Kreatin Methyluramin $C_2H_7N_3$, das sich als Methylguanidin auffassen lässt

$$\begin{rcases}C^{IV}\\CH_3\\H_4\end{rcases}N_3.$$

Die Kreatin- und Kreatininchlorhydrate bilden mit Zinkchlorid wenig lösliche und wohl krystallisirte Doppelverbindungen.

Ausgehend von dem Umstand, dass das Kreatin mit Baryt, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Methylglycocoll und Harnstoff übergeht, da ausserdem das Cyanamid, unter Aufnahme eines Moleküls Wasser, in Harnstoff übergeht, hat Strecker das Kreatin als eine Verbindung des Cyanamids mit Methylglycocoll aufgefasst.

Hierdurch geleitet, hat er Lösungen von Glycocoll und Cyanamid, mit einigen Tropfen Ammoniak gemengt, wobei ein Körper entstand, *der die Formel* $C_3H_7N_3O_2$ hat und von dem Kreatin durch

Substitution von H für CH_3 unterschieden ist. Diesen Körper hat Strecker Glycocyamin genannt.

$$\underset{\text{Glycocoll.}}{C_2H_5NO_2} + \underset{\text{Cyanamid.}}{CH_2N_2} = \underset{\text{Glycocyamin.}}{C_3H_7N_3O_2}$$

Das Glycocyamin ist eine schwache Base, die ihr Wasser bei 160^0 verliert und in das salzsaure Salz einer neuen Base, des Glycocyamidins $C_3H_5N_3O$ übergeht, die zum Glycocyamin in demselben Verhältniss steht wie das Kreatinin zum Kreatin.

Das Sarkosin ist synthetisch von Vollhard aus Methylamin und Monochloressigsäure dargestellt worden:

$$\underset{\text{Monochlor-essigsäure.}}{\left.\begin{array}{r}C_2H_2ClO\\ H\end{array}\right\}O} + \underset{\text{Methyl-amin.}}{\left.\begin{array}{c}CH_3\\ H\\ H\end{array}\right\}N} = \underset{\text{Sarkosin.}}{\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ C\,H_3\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}C_2H_2O''\\ H\end{array}\right\}O\end{array}} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff.}}{\left.\begin{array}{r}H\\ Cl\end{array}\right\}}$$

Liebig erhielt diese Base durch Kochen von Kreatin mit Barythydrat.

Später hat Vollhard auch das Kreatin durch Einwirkung von Cyanamid auf Sarkosin synthetisch erhalten.

$$\underset{\text{Sarkosin.}}{\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ C\,H_3\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}C_2H_2O''\\ H\end{array}\right\}O\end{array}} + \underset{\text{Cyanamid.}}{\left.\begin{array}{r}CN\\ H\\ H\end{array}\right\}N} = \underset{\text{Kreatin.}}{\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C^{IV}\\ CH_3\\ H_3\end{array}\right\}N_3\\ \left.\begin{array}{r}C_2H_2O\\ H\end{array}\right\}O\end{array}}$$

Aus dem Gesagten erhellt, dass man das Sarkosin als Methylglycocoll auffassen kann.

$$\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ CH_3\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}C_2H_2O''\\ H\end{array}\right\}O\end{array}$$

Das Kreatinin erscheint als Glycolylmethyluramin, Glycolylmethylguanidin.

$$\left.\begin{array}{r}C^{IV}\\ CH_3\\ C_2H_2O''\\ H_2\end{array}\right\}N_3.$$

Das Kreatin (Cyanamid plus Sarkosin) leitet sich von einer Aminsäure des Guanins oder Methyluramins ab.

$$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Theobromin und Kaffeïn.

Aus dem Kakao lässt sich eine Verbindung von der Formel $C_7H_8N_4O_2$ darstellen; im Kaffee kommt eine solche von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_2$ vor.

Strecker hat gezeigt, dass das Kaffeïn ein Methylderivat des Theobromins ist. Behandelt man Theobromin mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung $C_7H_7AgN_4O_2$ hat.

Bei der Behandlung mit Jodmethyl entsteht aus diesem Körper Jodsilber und Kaffeïn.

$$\underset{\text{Silberverbindung des Theobromins.}}{C_7H_7AgN_4O_2} + \underset{\text{Jodmethyl.}}{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Jodsilber.}}{\left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kaffeïn.}}{C_7H_7(CH_3)N_4O_2}$$

Behandelt man das Kaffeïn mit Oxydationsmitteln, so entstehen zwei zur Harnsäuregruppe gehörige Verbindungen, das Tetramethylalloxantin $C_8(CH_3)_4H_2N_4O_8$ (Amalinsäure) und die Dimethylparabansäure $C_3(CH_3)_2N_2O_3$ (Cholestrophan). Durch diese Verbindungen lehnt sich das Theobromin und das Kaffeïn der Harnsäuregruppe an. Auch scheint das Theobromin ein Homolog des Xanthins zu sein.

$C_5H_4N_4O_2$ . . . . Xanthin.
$C_7H_8N_4O_2$ . . . . Theobromin.

Gewiss ist, dass das Theobromin nicht dimethylirtes Xanthin ist, durch Behandlung der Silberverbindung des Xanthins $C_5H_2Ag_2N_4O_2$ mit Jodmethyl hat Strecker das Dimethylxanthin erhalten, das mit dem Theobromin nur isomer ist.

Zur Darstellung des Theobromins erschöpft man Kakaobohnen mit siedendem *Wasser*, *fällt mit* Bleizuckerlösung, schlägt das Blei

im Filtrat mit Schwefelwasserstoff nieder, dampft zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus. Aus der Lösung fällt beim Erkalten Theobromin aus.

Das Theobromin bildet feine, weisse Krystalle und ist selbst beim Kochen nur schwer in Wasser, Alkohol und Aether löslich; es lässt sich sublimiren.

Das Theobromin verbindet sich direkt mit Säuren und einigen Salzen.

Das **Kaffeïn** (Theïn) $C_8H_{10}N_4O_2+H_2O$ kommt im Kaffee und Thee, in der Guarana (ein aus den Früchten von Paulinia sorbilis bereitetes Heilmittel) und im Paraguaythee (Ilex paraguayensis) vor.

Aus Thee stellt man es dar, indem man denselben mit kaltem Alkohol auszieht, die Gerbsäure mit Bleiessig fällt; im Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff niederschlägt, eindampft, mit Kaliumhydrat neutralisirt und zur Krystallisation verdunstet.

Aus Kaffee erhält man es, indem man 5 Theile gepulvertes Kaffeepulver mit 2 Theilen gelöschtem Kalk mischt, mit Alkohol auszieht und den Auszug zur Trockne verdampft. Dann zieht man von neuem mit Alkohol aus, entfernt, nach Zusatz von Wasser, den Alkohol durch Destillation, hebt das aufschwimmende Fett ab und dampft die wässrige Lösung zur Krystallisation ein. 50 Kilogramme Kaffee geben 250 Gramm Kaffeïn.

Der Thee enthält 2—4 pCt., Kaffee 0.8—1 pCt., Kaffeeblätter 1.25 pCt., Paraguaythee 1.4 pCt., Guarana 5 pCt. Kaffeïn.

Das Kaffeïn krystallisirt aus Wasser in langen, seidenglänzenden Nadeln, die ihr Krystallwasser theilweise schon an der Luft verlieren; aus Alkohol und Aether krystallisirt es wasserfrei.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether schon in der Kälte, leichter noch beim Sieden löslich.

Es schmilzt bei 178^0 und sublimirt unzersetzt. Mit Säuren und vielen Salzen giebt es leicht krystallisirbare Verbindungen; erstere sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in freies Kaffeïn.

Eiweisskörper.

Die Eiweisskörper kommen in den thierischen Flüssigkeiten und Geweben vor, ebenso in manchen Pflanzenorganen. Sie sind alle unkrystallinisch, enthalten Schwefel unter ihren Elementen und zersetzen sich bei der Destillation; unter den Produkten der Destillation findet sich Ammoniumsulfid.

Rauchende Chlorwasserstoffsäure löst die Eiweisskörper auf; an der Luft wird diese Lösung blau, bei Luftabschluss bleibt sie gelb.

Bei der Behandlung mit der sauren Flüssigkeit, die man durch Auflösen von Quecksilber in einer, seinem Gewicht gleichen Menge Salpetersäure erhält, färben sich die Eiweisskörper intensiv gelb; diese Reaktion zeigt noch 0.0001 Eiweiss in Wasser an.

Alle Eiweisskörper sind in Kaliumhydrat löslich; kocht man eine solche Lösung, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der durch Säuren Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird, indem gleichzeitig eine, Proteïn genannte, Substanz niederfällt.

Alle Eiweisskörper liefern bei der Oxydation dieselben Produkte, die entweder der aromatischen oder der Fettreihe angehören. Es bildet sich Benzaldehyd, Benzoësäure, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Valeraldehyd, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure; ausserdem entsteht Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$, das Aethylamidoparoxybenzoësäure zu sein scheint $C_7H_3O''' \begin{cases} OH \\ OH \\ N.C_2H_5.H \end{cases}$.

Beim Stehen an der Luft zersetzen sich die Eiweisskörper, indem schlecht charakterisirte Verbindungen entstehen. Die grosse Veränderlichkeit der Eiweisskörper ist ein Merkmal, das sie von den anderen organischen Verbindungen unterscheidet.

Gewisse Substanzen, die sich in Gegenwart anderer Körper zersetzen, veranlassen, dass letztere Wasser aufnehmen.

Diese Eigenschaft besitzt die in der gekeimten Gerste vorkommende Diastase in hohem Grade. Derartige Substanzen hat man lange Zeit hindurch als Fermente bezeichnet. Pasteur hat aber gezeigt, dass die wahren Gährungserscheinungen mit organisirten Wesen zusammenhängen; deshalb passt der Name Gährung für den ersten Fall nicht.

Es giebt drei wohl charakterisirte Eiweisskörper: das Albumin, das Fibrin und das Caseïn; die andern sind wenig bekannt und vielleicht Gemenge dieser drei Körper.

Das Albumin kommt im Eiweiss, im Serum des Bluts und anderen thierischen Flüssigkeiten vor; Wurtz hat nachgewiesen, dass das Blutalbumin und das Eiweissalbumin nicht identisch sind. Denn wenn man beide mit Bleiacetat fällt und nachher einen Strom Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit leitet, so wird der Bleiniederschlag des Eiweissalbumins zersetzt, indem lösliches Eiweiss zurückgebildet wird; bei dem Bluteiweiss ist das nicht der Fall.

Eine Albuminlösung wird durch Wärme coagulirt, indem das Albumin in den unlöslichen Zustand übergeht. Eine ähnliche Gerinnungserscheinung beobachtet man bei der Einwirkung von Säuren auf Albumin. Hiervon machen die Essigsäure und Phosphorsäure eine Ausnahme, die nicht blos das Albumin nicht coaguliren, sondern sogar coagulirtes wieder lösen.

Das Fibrin findet sich im Blute; es gerinnt, sowie sich das Blut ausserhalb der Gefässe befindet; man kann es durch Quirlen des Blutes darstellen, wobei es sich in kleinen, weissen Fäden absetzt.

Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, hat das Fibrin alle Eigenschaften des unlöslichen Albumins, und unterscheidet sich von letzterem nur durch seine fadenförmige Form und die Eigenschaft, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Das Fibrin findet sich auch in den Körnern der Getreidearten; mit einer andern Substanz, dem Pflanzenleim, bildet er den Kleber, die stickstoffhaltige Substanz der Getreidekörner.

Das Caseïn ist die hauptsächlichste stickstoffhaltige Substanz der Milch der Thiere; es kommt auch in den Früchten der Leguminosen vor, wo es Legumin genannt wird. Es ist ein in Wasser löslicher Körper, der durch Hitze nicht gerinnt, wohl aber durch Säuren, selbst durch Essigsäure coagulirt wird, die auf das Albumin ohne Einfluss ist. Ein Ueberschuss an Essigsäure löst die coagulirte Substanz wieder auf.

In Betreff der chemischen Zusammensetzung dieser Körper ist zu bemerken, dass sie bei allen dieselbe zu sein scheint. Die kleinen Unterschiede, welche die Analysen ergeben, mögen ihren Grund in Unreinigkeiten haben, denn diese unkrystallinischen Verbindungen lassen sich nicht vollständig reinigen. Beim Verbrennen hinterlassen sie immer eine gewisse Menge, Calciumphosphat enthaltender, Asche: ausserdem enthalten die Aschen des Albumins und Caseïns Alkalicarbonate, während die Asche des Fibrins von dieser Beimengung frei ist.

Coagulirtes Albumin, Fibrin und Caseïn lösen sich in Alkalilösungen; entfernt man sorgfältig durch Dialyse den Ueberschuss an Alkali, so erhält man eine Lösung, die fast alle Kennzeichen des Eiweissalbumins an sich trägt; setzt man zu dieser Lösung, ebenso wie zu der natürlichen Albuminlösung, eine grössere Menge Alkali hinzu, so theilt man ihr die Eigenschaften des Caseïns mit.

Hiervon ausgehend, ist wohl anzunehmen, dass in der That nur eine einzige Albuminoïdsubstanz existirt, die sich ähnlich wie schwache Säuren verhält, und wie manche andere wohl untersuchte Körper in zwei Zuständen, dem gelösten und dem coagulirten bestehen kann.

Behält man diesem einen Princip den Namen Albumin vor, so ist das Fibrin als unlösliches, mehr oder weniger mit Calciumphosphat gemengtes Albumin aufzufassen, das Albumin als ein saures Natriumalbuminat, das Caseïn als neutrales Natriumalbuminat.

Viele Chemiker, darunter Wurtz, ziehen die Identität in der Zusammensetzung der Albuminoïdkörper in Zweifel; sie stützen sich auf die Unmöglichkeit, die Identität von Körpern von so complicirtem Molekül, die man nicht einmal zur Analyse rein darstellen kann, darzuthun.

Diese Aussicht ist ganz und gar vorwurfsfrei; da man aber andererseits durch die Analysen auch nicht nachweisen kann, dass sie nicht identisch sind, da sie weiter dieselben Zersetzungsprodukte liefern, so ist unsere Ansicht eher gerechtfertigt, und wir behalten sie unter dem Vorgange von Liebig, Gerhardt etc. bei.

Leimsubstanzen.

Der organische Bestandtheil der Knochen, die Sehnen, die Schleimhäute, das Zellgewebe etc. wandeln sich beim längeren Kochen in eine Substanz um, die beim Erkalten gallertartig wird und als Gelatine, Leim bekannt ist.

Die permanenten Knorpel geben unter denselben Bedingungen eine andere Suastanz, die dem Leim ähnlich ist und welche man Chondrin nennt.

Leim, Glutin [Knochenleim]. Wie schon erwähnt, bildet sich der Leim bei der Einwirkung von Wasser auf den organischen Bestandtheil der Knochen, das Osseïn, mit dem er dieselbe Zusammensetzung hat.

Der käufliche Leim ist nicht rein, zu seiner Reinigung verwandelt man ihn in kaltem Wasser zu einer Gallerte, die man mechanisch vertheilt und so lange mit heissem Wasser wascht, bis die Waschwasser ungefärbt sind, dann lässt man ihn bei gelinder Wärme im Wasser schmelzen, filtrirt und fällt das Filtrat mittelst Alkohol.

Der Leim bläht sich in kaltem Wasser auf, ohne zu schmelzen, er schmilzt im heissen Wasser und erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

Letztere Eigenschaft verliert er beim längeren Kochen, da er hierdurch verändert wird.

Feuchter Leim fault an der Luft, unter Entwickelung von Ammoniak.

Kocht man Leim längere Zeit mit Kaliumhydrat, so entsteht Leucin, Glycocoll und andere, nicht näher untersuchte, Körper. Glycocoll entsteht weiter auch noch bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Leim in der Kälte. Das Glycocoll hat aus diesem Grunde den unpassenden Namen Leimzucker erhalten.

Destillirt man Leim trocken, so entstehen verschiedene Basen (Piccolin, Lutidin, Pyrridin, Methylamin), Oele, Ammoniumcarbonat und Ammoniumcyanid.

Durch Salpetersäure wird der Leim verändert, unter den Produkten der Einwirkung findet sich Zuckersäure.

Das Tannin bildet mit dem Leim einen unlöslichen Niederschlag; analoge Verbindungen bilden sich auch bei der Einwirkung des Tannins auf andere, Leim gebende Substanzen; diese Verbindungen sind der Fäulniss nicht unterworfen.

Auf dieser Eigenschaft des Tannins beruht die Gerberei.

Metallsalzlösungen fällen Leim im Allgemeinen nicht.

Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, als Schwefelsäure und Braunstein, liefert der Leim dieselben Produkte wie die Eiweisskörper.

Gerhardt hat durch mehrtägiges Kochen von Leim mit verdünnter Schwefelsäure Ammoniumsulfat und Glycose erhalten.

Diese Versuche unterstützen eine von Hunt ausgesprochene Ansicht, nach der der Leim ein Ammoniakderivat der Glycose ist. (Hunt sagt Cellulose, es ist aber wohl eher Glycose zu sagen, da erstere selbst wieder ein Derivat der Glycose ist). Es muss sich

nach dieser Hypothese der Leim von einem Polyglycosinalkohol ableiten lassen.

$$\underset{\text{Polyglycosinalkohol.}}{(nC_6H_{12}O_6-[n-1]H_2O)} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2nNH_3} = \underset{\text{Leim.}}{(nC_6H_{10}N_2O_2)}$$

$$+ \underset{\text{Wasser.}}{3n+1H_2O}$$

In dieser Formel müsste eine gewisse Menge Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden, da der Leim eine schwefelhaltige Substanz ist.

Da der Leim dieselben Zersetzungsprodukte liefert, wie die Eiweisskörper, müssen zwischen beiden engere Beziehungen bestehen, und ist hiernach die Annahme gestattet, dass die Eiweisskörper ebenfalls Ammoniakderivate der Polyglycosinalkohole sind.

Der Leim wird in Gegenwart von Alkalien durch Alaun gefällt.

Chondrin [Knorpelleim]. Wie schon bemerkt, zieht man das Chondrin durch Kochen mit Wasser aus den Knorpeln aus.

Im kalten Wasser bläht es sich wie Leim auf, löst sich, wie dieser, in warmem, und erstarrt gleichfalls beim Erkalten zu einer Gallerte.

Vom Leim ist es hauptsächlich durch seine Eigenthümlichkeit unterschieden, dass es von den meisten Metallsalzen gefällt wird.

Die Analyse des Chondrins giebt Zahlen, die sich sehr denjenigen nähern, die man bei der Analyse des Leims findet. Die Stickstoffmenge ist indessen verschieden; das Chondrin enthält 14.4 pCt. N, während der Leim 19.71 pCt. N hat.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Chondrin entsteht sehr wenig Leucin; Schwefelsäure liefert Leucin ohne Glycocoll.

Dem Leim und Chondrin reihen sich noch andere Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften an, die sich durch geringe Unterschiede in ihrem allgemeinen Verhalten auszeichnen. Diese sind nur wenig untersucht.

Einwirkung von Reagentien
auf die organischen Verbindungen.

Die vorzüglichsten Reagentien, deren man sich in der organischen Chemie bedient, sind folgende:

Sauerstoff und Oxydationsmittel; Chlor, Brom, Jod; Chlor- Brom- und Jodwasserstoffsäure; Schwefelsäure, Salpetersäure; Phosphorchloride, -bromide und -jodide; Reduktionsmittel, an deren Spitze der nascirende Wasserstoff zu stellen ist; Alkalibisulfite, Ammoniak, salpetrige Säure; wasserentziehende Mittel, Phosphorsulfid; kaustische Alkalien etc.

Oxydationsmittel. Alle Verbindungen, die Sauerstoff entwickeln, können als Oxydationsmittel wirken. Nascirender Sauerstoff wirkt häufig da, wo freier Sauerstoff ohne Wirkung bleibt.

Der Sauerstoff kann auf vier verschiedene Weisen wirken.

1) Er entzieht den Substanzen Wasserstoff:

$$\underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O}$$

2) Er tritt an Stelle des Wasserstoffs:

$$\underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

3) Er tritt zu einer Substanz:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

4) Er vereinfacht das Molekül, indem er ihm Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Wasserstoff zugleich entzieht; in diesen Fällen tritt er bald in das vereinfachte Molekül ein, bald auch nicht; häufig veranlasst auch der austretende Kohlenstoff den Austritt eines Theils des in der Substanz enthaltenen Sauerstoffs.

Behandelt man beispielsweise Alloxan mit Oxydationsmitteln, so tritt ein Atom Kohlenstoff und ein Atom Sauerstoff aus, indem Parabansäure zurückbleibt.

$$\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Parabansäure.}}{C_3H_2N_2O_3}$$

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Oelsäure erhält man zwei Reihen von Säuren: einestheils Homologe der Ameisensäure, andererseits Homologe der Oxalsäure. Die Oelsäure verliert in diesem Fall Kohlenstoff und Wasserstoff.

Unter den gebildeten Produkten rühren einige von der Fixirung des Sauerstoffs an die vereinfachten Moleküle her. Andere sind das direkte Resultat der Vereinfachung des Moleküls der Oelsäure, ohne dass Sauerstoff eintritt.

Chlor und Brom. Chlor und Brom wirken in gleicher Weise auf die organischen Verbindungen ein, nur ist die Wirkung des Chlors eine stärkere als die des Broms.

Die dabei Statt habenden Reaktionen sind von viererlei Art:

1) Sie nehmen Wasserstoff weg, ohne ihn zu ersetzen:

$$\underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O}$$

2) Sie treten an Stelle des Wasserstoffs:

$$\underset{\text{Toluol.}}{C_7H_8} + \underset{\text{Chlor.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Gechlortes Toluol.}}{C_7H_7Cl}$$

3) Sie treten direkt zu den ungesättigten Molekülen hinzu:

$$\underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Brom.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bibrombernsteinsäure.}}{C_4H_4Br_2O_4}$$

4) In Gegenwart von Wasser bemächtigen sie sich des Wasserstoffs, indem sie Sauerstoff in Freiheit setzen, so dass sie als Oxydationsmittel wirken; sie können auch ohne Mitwirkung des Wassers eine ähnliche Rolle spielen. Ein Theil der organischen Substanz zerfällt alsdann und giebt seinen Sauerstoff an einen anderen Theil ab; in diesem Fall scheidet sich Kohlenstoff aus. Friedel und Machuca haben eine derartige Erscheinung beobachtet. Erhitzt man Brom mit Buttersäure, so entsteht durch Oxydationswirkung Bernsteinsäure.

$$\underset{\text{Buttersäure.}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3O} = \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4}$$

Jod. Jod kann wie Chlor und Brom als Oxydationsmittel wirken; es kann auch direkt in die organischen Moleküle eintreten, lässt

aber nie Substitutionen vor sich gehen, wenn nicht die gebildete Jodwasserstoffsäure in dem Maasse, als sie sich bildet, gesättigt wird, wie wenn man Jod auf eine organische Base einwirken lässt. Die Jodsubstitutionsprodukte muss man im Allgemeinen auf Umwegen darstellen.

Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Bei der Einwirkung dieser Säuren beobachtet man direkte Additionserscheinungen und doppelte Zersetzungen.

1) Im Allgemeinen treten sie zu den ungesättigten Körpern hinzu. Haben die Moleküle basische Eigenschaften, wie z. B. die zusammengesetzten Ammoniake, so geschieht die Verbindung in der Kälte, unter Freiwerden von Wärme; übrigens giebt es noch andere Verbindungen ausser den zusammengesetzten Ammoniaken, die sich in der Kälte mit diesen Säuren verbinden.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right]\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Aethylamin. — Chlorwasserstoff. — Aethylammoniumchlorid.

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = C_2H_5Cl$$

Aethylen. — Chlorwasserstoff. — Aethylchlorid.

2) Sie rufen doppelte Zersetzungen hervor. Beispielsweise tauschen sie bei Alkoholen oder Säuren, deren Atomigkeit grösser ist als ihre Basicität, ihr Chlor oder Brom gegen die Gruppe OH aus, indem Wasser und ein gechlortes oder gebromtes organisches Produkt entsteht.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzylalkohol. — Chlorwasserstoff. — Benzylchlorid. — Wasser.

$$C_3H_6O_3 + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} = C_3H_5BrO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Milchsäure. — Bromwasserstoff. — Brompropionsäure. — Wasser.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aethyläther. — Chlorwasserstoff. — Aethylchlorid. — Wasser

Jodwasserstoffsäure. Die Jodwasserstoffsäure addirt sich wie ihre entsprechende Chlor- und Bromverbindung, selbst noch leichter, doch wirkt sie nicht so einfach wie letztere auf dem Wege der doppelten Zersetzung. Die Jodwasserstoffsäure wirkt auf jodhaltige Körper, indem sie deren Jod in Freiheit setzt, wobei zugleich ihr Wasserstoff eintritt.

$$C_2H_3JO_2 + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = C_2H_4O_2 + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}$$

Jodessigsäure. Jodwasserstoff. Essigsäure. Jod.

Von jodhaltigen Verbindungen lassen sich demnach nur diejenigen durch doppelte Zersetzung darstellen, die sich bei einer niedrigeren Temperatur bilden können, als diejenige ist, bei der die Jodwasserstoffsäure zerfällt.

In den Fällen, wo die entsprechende Brom- und Chlorverbindung auf dem Wege der doppelten Zersetzung wirken, die Jodwasserstoffsäure es aber nicht kann, wirkt letztere als Reduktionsmittel. Dieses findet bei den mehratomigen Alkoholen und den Säuren statt, deren Atomigkeit höher als ihre Basicität ist.

$$C_3H_6O_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\right) = C_3H_6O_2 + H_2O + J_2$$

Milchsäure. Jodwasserstoff. Propionsäure. Wasser. Jod.

$$C_6H_{14}O_6 + 11\left(\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\right) = C_6H_{13}J + 6H_2O + 5\left(\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\right)$$

Mannit. Jodwasserstoff. Hexyljodid. Wasser. Jod.

Es ist zu bemerken, dass die Jodwasserstoffsäure nur auf diejenigen Säuren als Reduktionsmittel wirkt, deren Basicität geringer als ihre Atomigkeit ist, dass sie demnach auf Säuren von gleicher Atomigkeit und Basicität, wie z. B. die Oxalsäure, ohne Wirkung bleibt.

Dieses erklärt sich durch den Umstand, dass die Säure auf das alkoholische und nicht auf das den Säuren entstammende Hydroxyl einwirkt.

Die Säuren der aromatischen Reihe, deren Basicität geringer als ihre Atomigkeit ist und deren nicht der Säure entstammendes Hydroxyl ein Phenol- und nicht ein Alkohol-Hydroxyl ist, werden durch Jodwasserstoffsäure nicht reducirt, wie sich Lautemann bei der Salicylsäure, Naquet bei der Thymotinsäure überzeugt haben.

Die aromatischen Säuren dagegen, die dem Alkohol entstammendes Hydroxyl enthalten, werden wie die entsprechenden Fettsäuren reducirt. Louguinine und Naquet haben nachgewiesen, dass die

Formobenzoylsäure $C_8H_8O_3$ durch Jodwasserstoffsäure in Alphatoluylsäure $C_8H_8O_2$ verwandelt wird.

Die Art der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf jodhaltige organische Körper ist die Ursache, warum bei dem Jod keine Erscheinungen der Substitution vorkommen. Es würde in solchen Fällen die Bildung einer dem substituirten Jod äquivalente Menge Jodwasserstoff stattfinden, und diese würde das Produkt in dem Maasse, in welchem es sich bildet, wieder zerstören.

Lässt man Jodwasserstoffsäure auf mehratomige, condensirte Alkohole einwirken, so reducirt sie dieselben und zersetzt sie in die Verbindungen, aus welchen sie entstanden sind.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3 + 4\left(\left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + 2\left(\begin{matrix} C_2H_4'' \\ J_2 \end{matrix}\right)$$

Diäthylenalkohol. Jodwasserstoff. Wasser. Aethylenjodid.

Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wendet man verdünnt, concentrirt oder als Anhydrid an. Verdünnt fixirt sie Wasser an die organischen Körper. Durch sie geht Saccharose in Glycose, die Amide in Ammoniumsalze über.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$

Rohrzucker. Wasser. Glycose.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

Acetamid. Wasser. Schwefelsäure. Essigsäure.

$$+ \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Ammoniumsulfat.

Concentrirt verbindet sie sich direkt mit den zusammengesetzten Ammoniaken, mit gewissen Kohlenwasserstoffen, den Aethern der mehratomigen Alkohole etc.

$$C_2H_4'' + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Aethylen. Schwefelsäure. Aethylschwefelsäure.

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Bigg\}N\right) + \left.\begin{matrix}SO_3''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\[(C_2H_5)_3HN)]_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Triäthylamin. Schwefelsäure. Triäthylammoniumsulfat.

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Aethylenoxyd. Schwefelsäure. Aethylenschwefelsäure.

Concentrirt oder als Anhydrid kann sie als wasserentziehendes Mittel wirken; sie modificirt weiter das Molekül und wirkt auch auf dem Wege der doppelten Zersetzung.

1) Als wasserentziehendes Mittel wirkt sie bei den Alkoholen, deren Radikale die allgemeine Formel C_nH_{2n+1} haben; diese wandelt sie in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} um. Die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure ist in diesem Falle nicht die einzige; man wendet häufig vortheilhafter Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid zu demselben Zweck an.

2) Sie bewirkt bei vielen Substanzen eine Veränderung des Moleküls, indem sie dieselben in Isomere oder Polymere umwandelt. So bewirkt sie beispielsweise die Umwandlung des Amylens C_5H_{10} in Diamylen $C_{10}H_{20}$; aus dem Terpentinöl wird unter ihrem Einfluss ein Isomer, welches sich von der ursprünglichen Substanz nur durch den Mangel an Drehvermögen auszeichnet.

3) Sie geht mit organischen Substanzen doppelte Zersetzung ein, das heisst, sie verbindet sich unter Austritt von Wasser mit denselben.

Hierbei sind zwei Fälle möglich. Entweder können sich die entstandenen Produkte durch geeignete Mittel wieder in die ursprünglichen Substanzen zurückführen lassen, oder nicht.

Die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Basen entstandenen Salze, die Ammoniumhydrate oder die Hydrate der Organometallradikale gehören der ersten Klasse an. Ebenso die Schwefelsäureäther, aus denen sich bei der Behandlung mit Mineralbasen, neben den Sulfaten, der Alkohol, aus dem sie entstanden sind, wieder zurückbildet.

Zu der zweiten Gruppe gehören zusammengesetzte Verbindungen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf andere organische Körper entstanden sind, und zu denen man zunächst gewisse Kohlenwasserstoffe und *Säuren im* Allgemeinen zählen muss.

Sind die Körper, auf welche Schwefelsäure wirkt, sauer, so ist das Produkt stets sauer. Sind sie neutral und wirken mehrere ihrer Moleküle auf ein Molekül Schwefelsäure ein, so sind die Produkte neutral.

So sind folgende Verbindungen sauer:

$C_{10}H_{14}SO_3$ Thymylschweflge Säure.	=	$C_{10}H_{14}$ Cymol.	+	SH_2O_4 Schwefelsäure.	—	H_2O Wasser.
$C_6H_6SO_3$ Phenylschweflige Säure.	=	C_6H_6 Benzol.	+	SH_2O_4 Schwefelsäure.	—	H_2O Wasser.
$C_7H_6SO_5$ Sulfobenzoësäure.	=	$C_7H_6O_2$ Benzoësäure.	+	SH_2O_4 Schwefelsäure.	—	H_2O Wasser.
$C_6H_7NSO_3$ Sulfanilsäure.	=	C_6H_7N Anilin.	+	SH_2O_4 Schwefelsäure.	—	H_2O Wasser.
$C_4H_6SO_7$ Sulfobernsteinsäure.	=	$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure.	+	SH_2O_4 Schwefelsäure.	—	H_2O Wasser.

Folgende sind neutral:

$C_{12}H_{10}SO_2$ Sulfobenzid.	=	$2C_6H_6$ Benzol.	+	SH_2O_4 Schwefelsäure.	—	H_2O Wasser.
$C_{20}H_{14}SO_2$ Sulfonaphtalid.	=	$2C_{10}H_8$ Naphtalin.	+	SH_2O_4 Schwefelsäure.	—	H_2O Wasser.

Wie man sieht, enthalten alle diese Verbindungen die Elemente eines organischen Körpers, verbunden mit Schwefelsäure, weniger Wasser. Nennt man die Zahl der einwirkenden Moleküle n, so stellt $n-1$ die Zahl der ausgetretenen Wassermoleküle dar.

Gerhardt giebt zur Berechnung der Basicität eines Sulfoproduktes folgendes Gesetz, wenn die Zahl der zur Bildung dienenden Körper bekannt ist.

Die Basicität eines Sulfokörpers ist gleich der Summe der Basicitäten der organischen Körper b und derjenigen der Schwefelsäure b' weniger der Summe $n-1$ der in Einwirkung getretenen Moleküle:

$$B = b + b' - (n-1).$$

Beispiel: Die Bernsteinsäure hat eine Basicität von 2; b ist $=2$; die Schwefelsäure ist ebenfalls zweibasisch; $b' = 2$. Ein Molekül

Bernsteinsäure wirkt auf ein Molekül Schwefelsäure und bildet Sulfobernsteinsäure; n ist also $= 2$; setzt man für die Buchstaben ihre Werthe in die obige Gleichung ein, so erhält man:

$$B=2+2-(2-1)=3.$$

Nimmt mehr wie ein Molekül Schwefelsäure oder eines anderen Körpers an der Reaktion Theil, so wäre b und b' durch diese Zahl zu multipliciren; die obige Gleichung würde dann allgemeiner:

$$B=b'm+bn-(m+n-1)$$

wo m und n die Zahl der Moleküle von der Basicität b und b' bezeichnen.

Ist der auf die Schwefelsäure wirkende Körper neutral, so hat man $b=o$ zu machen.

Es würde präciser sein, wenn man im vorhergehenden Gesetz das Wort Basicität durch Atomigkeit ersetzen würde. In letzterem Falle würde aber das Gesetz nur für die Sulfoverbindungen Gültigkeit haben, die sich aus den Körpern, aus denen sie entstanden sind, wieder zurückbilden lassen. Manchmal tritt das organische Radikal an Stelle einer äquivalenten Menge typischen Wasserstoffs der Schwefelsäure ein; die Atomigkeit ist dann gleich der Summe der Atomigkeiten der aufeinander wirkenden Körper, weniger so oftmals 2, als Wassermoleküle austreten; man hat in einem Wort $B=b+b'n-2n'$, wo n' die Zahl der ausgetretenen Wassermoleküle darstellt. Bei dieser Art der Substitution bleibt die Gruppe SO_2'' getrennt von dem Radikal der organischen Substanz; hieraus folgt, dass das Produkt, unter Aufnahme von Wasser, wieder in seine ursprünglichen Verbindungen übergehen kann.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\SO_2''\end{matrix}\right\}O_2$$

Zwei Moleküle Alkohol. — Schwefelsäure. — Wasser. — Aethylsulfat.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Alkohol. — Schwefelsäure. — Wasser. — Aethylschwefelsäure.

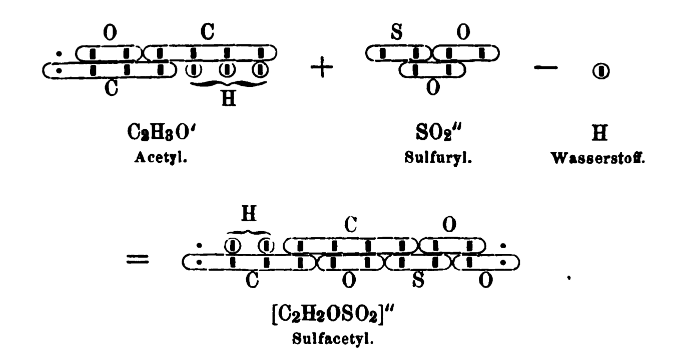
Ein anderes Mal tritt das Radikal an Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoffs, der zu Wasser wird, und dieser Wasserstoff ist zur Hälfte dem typischen Wasserstoff, zur Hälfte dem des Radikals entnommen.

Da die Atomigkeit vom typischen Wasserstoffatom abhängt, nimmt sie hier nur um eine Einheit ab, während sie im vorhergehenden Fall um zwei Einheiten vermindert wurde, und das stimmt dann wieder mit dem Gerhardt'schen Gesetz.

Es ist leicht verständlich, dass die Atomigkeit durch Zutritt von SO_2'' und Elimination von H um eine Einheit zunimmt.

Es kann eine zweiatomige Gruppe wie SO_2'' zu einem Radikal treten, ohne dessen Atomigkeit zu verändern, sobald sie sich nur mit einem ihrer Attraktionscentren anlagert. Die Vereinigung der Gruppe SO_2'' mit einem organischen Radikal modificirt demnach dessen Atomigkeit nicht, verliert aber dann das Radikal, welches SO_2'' aufgenommen hat H, so vermehrt dieser Verlust nach dem Gesetz seine Atomigkeit um eine Einheit.

Folgende Figuren zeigen die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung:



Es lässt sich zwischen den Sulfoderivaten dieser letzten Klasse und einer andern Reihe von Verbindungen, die an der Stelle des Sulfuryls SO_2'' Carbonyl CO'' haben, ein vollständiger Parallelismus beobachten, wie aus folgender Tabelle ersichtlich wird:

Reihe mit dem Carbonylradikal.	**Reihe mit dem Sulfurylradikal.**
CO'' Kohlenoxyd.	SO_2'' Schwefeligsäureanhydrid.
$CO''O$ Kohlensäureanhydrid.	$SO_2''O$ Schwefelsäureanhydrid.
$CO''Cl_2$ Carbonylchlorid.	$SO_2''Cl_2$ Sulfurylchlorid.
$\left.\begin{matrix}[C_2H_5(CO'')]'\\H\end{matrix}\right\}O$ Propionsäure.	$\left.\begin{matrix}[C_2H_5(SO_2'')]'\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylschwefelige Säure.
$\left.\begin{matrix}[C_2H_5(CO'')]'\\Cl\end{matrix}\right\}$ Propyonylchlorid.	$\left.\begin{matrix}[C_2H_5(SO_2'')]'\\Cl\end{matrix}\right\}$ Aethylsulfurylchlorid.
$\left.\begin{matrix}[C_2H_4''(CO'')]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Milchsäure.	$\left.\begin{matrix}[C_2H_4''(SO_2'')]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Isäthionsäure.
$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4''(CO'')\\H\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Alanin.	$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4''(SO_2'')\\H\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Isäthionmonamid (Taurin).
$\left.\begin{matrix}[C_2H_4''(CO'')]''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Lactylchlorid.	$\left.\begin{matrix}[C_2H_4''(SO_2'')]''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Isäthionchlorid.
$\left.\begin{matrix}[(CH_2'')(CO'')(CO'')]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Malonsäure.	$\left.\begin{matrix}[(CH_2'')(CO'')(SO_2'')]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Sulfoessigsäure.
$\left.\begin{matrix}[(C_6H_4)''(CO'')]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Salicylsäure.	$\left.\begin{matrix}[(C_6H_4'')(SO_2'')]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Phenylschwefelsäure.

Die erwähnten Analogien kommen nicht blos bei den Formeln, sondern auch bei den Eigenschaften der entsprechenden Körper und selbst bei ihrer Bildungsweise zum Vorschein.

So ist z. B. die Milchsäure ebenso wie die Isäthionsäure zweiatomig und einbasisch.

Die Malonsäure und die Sulfoessigsäure sind beide zweiatomig und zweibasisch.

Die Salicylsäure entsteht durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Natriumphenylat, die Phenylschwefelsäure durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenol. (Das Phenol unterscheidet sich von dem Natriumphenylat nur dadurch, dass in letzterem Na an die Stelle von H getreten ist).

Es möchte kaum möglich sein, schärfer ausgeprägte Analogien unter den organischen Verbindungen zu finden.

Salpetersäure. Die Salpetersäure ist ein mächtig wirkendes Reagenz, dem wenige organische Substanzen widerstehen. Sie wirkt auf drei verschiedenen Weisen.

1) Sie verbindet sich direkt mit den organischen Substanzen, z. B. mit den Ammoniakderivaten.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} NO_2{}' \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} NO_2{}' \\ [(C_2H_5)_3HN] \end{matrix}\right\} O$$

Triäthylamin. Salpetersäure. Triäthylammoniumnitrat.

2) Sie zersetzt sich und wirkt als Oxydationsmittel; dies ist der häufigste Fall.

3) Sie wirkt auf dem Wege der doppelten Zersetzung; die organischen Substanzen verlieren Wasserstoff, an dessen Stelle der Rest NO_2 tritt.

$$C_6H_6 + NHO_3 = H_2O + C_6H_5(NO_2)$$

Benzol. Salpetersäure. Wasser. Nitrobenzol.

Hier sind, wie bei der Schwefelsäure, zwei Fälle möglich:

Erster Fall. Das Radikal der organischen Substanz tritt an die Stelle des typischen Wasserstoffs der Salpetersäure. Die Atomigkeit des entstehenden Produkts ist dann gleich 0, wenn die für H eingetretene Gruppe selbst keinen typischen Wasserstoff enthält; sie ist gleich 1, 2, 3....n, wenn diese Gruppe 1, 2, 3....n Atome typischen Wasserstoffs hat.

So ist das Aethylnitrat $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ neutral. — Die Atomigkeit der Nitroprodukte der ersten Gruppe lässt sich berechnen, wenn man in der für die Sulfoderivate angegebenen Formel b' nicht gleich 2, sondern gleich 1 macht.

Es kommt dann:

$$B = b^m + b'^n - 2n'$$

Zweiter Fall. Das Radikal NO_2 tritt an die Stelle des Wasserstoffs des organischen Radikals; die Atomigkeit bleibt dann dieselbe, wie sie vor der Substitution war. Uebrigens lässt sie sich ebenso wie die der Sulfoverbindungen berechnen, wenn man in der dort gegebenen Formel $b'=1$ macht. $B=bm+b'n-(m+n-1)$. Derartige Beispiele hat man bei der Nitrobenzoësäure, dem Mononitrophenol etc.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäure. Salpetersäure. Wasser. Nitrobenzoësäure.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$$

Phenol. Salpetersäure. Wasser. Mononitrophenol.

Die Salpetersäure liefert, besonders im concentrirten Zustande, Substitutionsprodukte. Diese Fähigkeit wird noch durch Zusatz von Schwefelsäure erhöht, wahrscheinlich weil letztere, indem sie sich des gebildeten Wassers bemächtigt, die Salpetersäure auf dem Maximum ihrer Concentration erhält.

Phosphorchloride. Phosphorprotochlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorperchlorid geben die Mittel an die Hand, entweder Chlor für Sauerstoff einzuführen, oder Chlor an die Stelle der Gruppe OH eintreten zu lassen.

1) Eine Substitution von Chlor für Sauerstoff tritt ein, wenn man die Chloride auf wasserfreie Oxyde wirken lässt; je nachdem die Radikale dieser Oxyde von paarer oder unpaarer Atomigkeit sind, bleibt das Molekül unverändert, oder es spaltet sich.

$$C_2H_4O + PCl_5 = PCl_3O + C_2H_4Cl_2$$

Aldehyd. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Aethylidenchlorid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = PCl_3O + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Essigsäureanhydrid. Phosphorperchlorid. Phosphoroxychlorid. Acetylchlorid.

2) Lässt man sie auf Hydrate einwirken, so ersetzen sie die Gruppe OH durch Chlor.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2PCl_3O = 2\left(\left.\begin{matrix}PO''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\Cl_2\end{matrix}\right\}\right)$$

Glycol. Phosphoroxychlorid. Phosphorsäure.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + PCl_3 = \left.\begin{matrix}P'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Essigsäure. Phosphor-protochlorid. Phosphorige Säure. Acetyl-chlorid.

Ausser der substituirenden Wirkung, die das Phosphorperchlorid mit dem Protochlorid und Oxychlorid gemein hat, wirkt es noch in anderer Weise substituirend.

Es kann in Protochlorid übergehen und Chlor in Freiheit setzen, das dann für Wasserstoff eintritt.

$$C_7H_8 + PCl_5 = PCl_3 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Toluol. Phosphor-perchlorid. Phosphor-protochlorid. Chlor-wasserstoff. Monochlor-toluol. (Naquet).

Phosphorbromide und -jodide. Diese Körper verhalten sich genau wie die Phosphorchloride.

Reduktionsmittel. Als Reduktionsmittel bezeichnet man solche Körper, deren Wirkung die umgekehrte der Wirkung des Sauerstoffs, Chlors, Broms oder Jods ist. An die Spitze dieser Mittel ist der nascirende Wasserstoff zu stellen, den man aus Natriumamalgam oder Zinkstaub mit Wasser, oder durch Auflösen von Zink in Säuren und Alkalien erhält. Daran reihen sich Körper, die, wie der Schwefelwasserstoff, leicht Wasserstoff abgeben, Körper die sich, wie Schwefeligsäureanhydrid, leicht des Sauerstoffs des Wassers bemächtigen; ferner Metalle, wie Kalium, Natrium etc.

Die Reduktionsmittel können in dreierlei Weise wirken.

1) Sie fixiren Wasserstoff an einen organischen Körper.

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C_2H_6O$$

Aethylen-oxyd. Wasser-stoff. Alkohol.

2) Sie entziehen einer Substanz Sauerstoff, Chlor, Brom oder Jod, ohne an deren Stelle zu treten.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}$$

Butyryl-chlorid. Kalium. Kalium-chlorid. Butyryl.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}$$

Benzoë-säure. Wasser-stoff. Wasser. Benz-aldehyd.

3) Sie lassen Wasserstoff an die Stelle von Sauerstoff, Chlor, Brom oder Jod eintreten. Diese Art der Substitution bezeichnet man als inverse Substitution; tritt der Wasserstoff an die Stelle des Sauerstoffs, so kann die Substitution nach äquivalenten Mengen eintreten.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäure. Wasserstoff. Wasser. Benzylalkohol.

Es ist aber auch möglich, dass nur halb so viel Wasserstoff eintritt, als dem vorhandenen Sauerstoff äquivalent ist.

$$C_6H_5(NO_2) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Nitrobenzol. Wasserstoff. Wasser. Anilin.

Alkalibisulfite. Die Alkalibisulfite dienen zur Reinigung der Aldehyde. Sie bilden mit diesen Körpern krystallinische Verbindungen, die sich leicht von den Oelen, mit welchen die Aldehyde häufig gemengt sind, abtrennen lassen, und welche sich mit Alkalien wieder zersetzen, indem der Aldehyd, dessen Elemente sie enthalten, zurückgebildet wird.

Ammoniak. Das Ammoniak vereinigt sich mit den Säuren, indem häufig sehr lösliche Salze entstehen; es vereinigt sich auch mit den Anhydriden der mehratomigen Alkohole und der zweiatomigen und einbasischen Säuren. Ausserdem verbindet es sich auf dem Wege der doppelten Zersetzung mit manchen Aldehyden, mit den Anhydriden der Säuren von gleicher Atomigkeit und Basicität, mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkoholradikale, mit den zusammengesetzten Aethern etc.

Es sind gewisse farblose Substanzen bekannt, die zur Klasse der Phenole zu gehören scheinen, welche unter gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Ammoniak stickstoffhaltige Farbstoffe bilden. So geht z. B. das Orcin in Orceïn über.

Salpetrige Säure. Die salpetrige Säure wirkt auf viele stickstoffhaltige Substanzen, indem sie sie in die entsprechenden Oxyde umwandelt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acetamid. Salpetrige Säure. Stickstoff. Wasser. Essigsäure.

Salpetrige Säure, in alkoholischer Lösung, wirkt oft auch so, dass N für H_3 eintritt. In diesem Falle bleibt das Substitutionsprodukt mit einem Molekül der ursprünglichen Verbindung vereinigt.

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\Big\}N\right) + \begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\Big\}O = C_6H_4.N_2,C_6H_5.NH_2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Anilin. — Salpetrige Säure. — Diazoamidobenzol. — Wasser.

Lässt man salpetrige Säure längere Zeit einwirken, so tritt auch in der neuen Verbindung N für H_3 ein und man erhält ein Produkt, das aus zwei Molekülen der ursprünglichen stickstoffhaltigen Verbindung besteht, in dem N an die Stelle von H_3 eingetreten ist.

$$C_6H_4.N_2,C_6H_5.NH_2 + \begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\Big\}O = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2C_6H_4N_2$$

Diazoamidobenzol. — Salpetrige Säure. — Wasser. — Diazobenzol.

Dem Diazobenzol analoge Körper entstehen leicht, wenn man salpetrige Säure auf eine alkoholische oder wässrige Lösung von Salpetersäure und der amidirten Substanz einwirken lässt. Man erhält sie in diesem Falle stets als Nitrate (cf. Eigenschaften der primären Monamine.)

Diese Körper verwandeln sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung in Hydrate.

$$C_6H_4N_2 + \left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = \left(\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \left(\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\Big\}\right)$$

Diazobenzol. — Wasser. — Phenol. — Stickstoff.

Wasserentziehende Mittel. Wie schon bemerkt, ist die Schwefelsäure ein wasserentziehendes Mittel. Zinkchlorid und Phosphorsäureanhydrid wirken in gleicher Weise, sind sogar häufig ersterer vorzuziehen. Es ist nicht nöthig, hier weiter auf diese Art der Wirkung einzugehen. Sie scheiden einfach Wasser aus den organischen Substanzen ab. Diese Abscheidung geht bald auf Kosten eines einzigen Moleküls des organischen Produkts, bald auf Kosten zweier Moleküle vor sich.

$$C_2H_6O = C_2H_4'' + H_2O$$

Alkohol. — Aethylen. — Wasser.

$$2C_2H_6O = C_4H_{10}O + H_2O$$

Alkohol. — Aether. — Wasser.

Phosphorsulfid. Kekulé hat sich des Phosphorsulfids mit Vortheil bedient, um Schwefel an die Stelle von Sauerstoff in Alkoholen und Säuren einzuführen.

$$5\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + P_2S_5 = 5\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}S\right) + P_2O_5$$

Essigsäure. Phosphorsulfid. Thiacetsäure. Phosphorsäureanhydrid.

Kalium- und Natriumhydrat. Diese Körper lassen sich in wässriger und alkoholischer Lösung, im schmelzenden Zustand und als Gemenge mit Kalk anwenden. Der Natronkalk hat den Vortheil, die Glas- oder Porzellangefässe, in denen man arbeitet, weniger anzugreifen.

Die Reaktionen, welche die kaustischen Alkalien vermitteln, sind sehr zahlreich.

1) Sie können sich direkt mit gewissen organischen Molekülen verbinden; oft bestehen diese Moleküle aus Säureanhydriden, oder es sind ungesättigte Körper. In allen Fällen entsteht unter diesen Umständen ein Salz, aus dem man eine Säure darstellen kann, die von der ursprünglichen Substanz durch die Elemente des Wassers unterschieden ist.

$$C_3H_4O_2 + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = C_3H_5KO_3$$

Milchsäureanhydrid. Kaliumhydrat. Kaliumlactat.

$$CO'' + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = CHKO_2$$

Kohlenoxyd. Kaliumhydrat. Kaliumformiat.

$$C_{10}H_{16}O + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = C_{10}H_{17}KO_2$$

Kampher. Kaliumhydrat. Kaliumcampholat.

2) Mit Säuren bilden sie auf dem Wege der doppelten Zersetzung, unter Austritt von Wasser, Salze.

$$\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Essigsäure. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumacetat.

3) Sie oxydiren organische Körper unter Freiwerden von Wasserstoff. Im Allgemeinen ist diese Art der Reaktion eine doppelte Zersetzung, bei welcher das Kaliumhydrat und die organische Substanz sich vereinigen und dabei nicht Wasser, sondern Wasserstoff verlieren.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Aldehyd. — Kaliumhydrat. — Kaliumacetat. — Wasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Alkohol. — Kaliumhydrat. — Kaliumacetat. — Wasserstoff.

4) Sie verwandeln die organische Substanz, auf die man sie einwirken lässt, in eine isomere Verbindung. Durch ihre Vermittelung geht das Furfuramid in Furfurin, das Hydrobenzamid in Amarin über.

5) Sie bewirken Aufnahme von Wasser und später doppelte Zersetzung. So fixiren die Amide und die Nitrile Wasser und das gebildete Ammoniaksalz zerlegt sich durch doppelte Zersetzung in Ammoniak und Alkalisalz.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Acetamid. — Kaliumhydrat. — Kaliumacetat. — Ammoniak.

6) Aus denjenigen Körpern, die Chlor als Additionselement enthalten, entziehen sie die Hälfte des Chlors als Chlorwasserstoffsäure. Das Chlor kann übrigens unter ihren Einfluss auch austreten, ohne Wasserstoff mit fortzunehmen. In gleicher Weise wirken die Alkalien auch auf die Brom- und Jodverbindungen.

$$C_2H_4Cl_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_3Cl + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aethylenchlorid. — Kaliumhydrat. — Gechlortes Aethylen. — Kaliumchlorid. — Wasser.

$$C_2H_2Br_4 + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C_2HBr$$

Zweifach gebromtes Aethylenbromid. — Kaliumhydrat. — Kaliumbromid. — Wasser. — Gebromtes Acetylen.

Bei diesen Reaktionen muss man das Alkali in alkoholischer Lösung anwenden.

7) Lässt man Kalium- oder Natriumhydrat auf eine Verbindung wirken, die Substitutionschlor oder -brom enthält, so hat entweder gar keine Wirkung statt, oder sie ist mit der vorhergehenden identisch. Ausserdem können Alkalien die Substitution von OH, oder wenn man sie in alkoholischer Lösung anwendet, von C_2H_5O für *Cl* bewirken.

$$C_5H_{11}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_5H_{10}$$

Amylchlorid (gechlorter Amylwasserstoff). — **Kalium-hydrat.** — **Kalium-chlorid.** — **Wasser.** — **Amylen.**

$$C_2H_3Br + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_2$$

Gebromtes Aethylen. — **Kalium-hydrat.** — **Kalium-bromid.** — **Wasser.** — **Acetylen.**

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\HK\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Kalium-chloracetat. — **Kalium-hydrat.** — **Kalium-glycolat.** — **Kalium-chlorid.**

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_6Cl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Gechlortes Chlorbenzyl. — **Kalium-hydrat.** — **Alkohol.** — **Gechlortes Benzyläthyloxyd.**

$$+ \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Kalium-chlorid. — **Wasser.**

Für die letzte Art der Einwirkung ist es vortheilhafter, an Stelle des Kaliumhydrats Natriumalkoholat $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$ anzuwenden, das man durch Auflösen von Natrium in Alkohol darstellt.

Silberoxyd. Silberoxyd wirkt oft als Oxydationsmittel, indem es selbst in den metallischen Zustand übergeführt wird. Bei Gegenwart von Wasser wirkt es auf die chlorhaltigen Verbindungen wie Kaliumhydrat, d. h. es scheidet aus denselben Chlorwasserstoffsäure ab oder ersetzt Cl durch OH.

Silberacetat oder Kaliumacetat. Diese Salze dienen zum Bewirken einer doppelten Zersetzung von chlor- brom- oder jodhaltigen Verbindungen. Sie ersetzen das Haloïdmetalloïd durch den salzbildenden Rest der Essigsäure $C_2H_3O.O$.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Silber-acetat. — **Aethyl-chlorid.** — **Aethyl-acetat.** — **Silber-chlorid.**

Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften
und der Zusammensetzung der organischen Körper.

Es ist verständlich, dass die physikalischen Eigenschaften der Körper von ihrer Zusammensetzung abhängig sind. Folgendes sind diejenigen Eigenschaften, für welche derartige Beziehungen festgestellt sind:

Die Krystallform, der Schmelzpunkt, der Siedepunkt, der Brechungsexponent, die Verbrennungswärme und das specifische Gewicht im flüssigen Zustande.

Krystallform. Zwischen einem gegebenen Körper und seinen Chlor-, Brom- und Nitroderivaten beobachtet man nicht selten Isomorphismus. Wenn man derartige Erscheinungen nicht immer beobachtet, so kann man annehmen, das dieses Folge der Isomerie ist. Die Naphtalinderivate kommen beispielsweise unter verschiedenen isomeren Modificationen vor, deren entsprechende Glieder isomorph sind. Man kann diese Derivate in drei Reihen ordnen.

1) Eine Reihe α, wo die Krystalle die Form von sechsseitigen Prismen von 120^0 annehmen, weich sind, sich parallel mit der Axe spalten und leicht löslich in Aether, wenig löslich in Alkohol sind.

2) Eine Reihe β, mit triclinischen Krystallen, deren drei Flächen nahezu gleichmässig ($100-103^0$) gegen einander geneigt sind.

3) Eine Reihe γ, in der die Naphtalinderivate in rhombischen Prismen ($112-113^0$) krystallisiren, die aus kleinen, sehr elastischen Nadeln bestehen.

Bei den Nitroderivaten begegnet man Fällen von Isomorphismus sehr häufig; es krystallisiren beispielsweise der Nitrophenol, der Trinitrophenol und der Pentanitrophenol in gleicher Weise. Es giebt noch Körper, die zu gleicher Zeit isomer und isomorph sind; man nennt sie isomeromorph. Um sich hiervon einen Begriff zu machen, denke man sich ein Molekül Naphtalin $C_{10}H_4H_2H_2$. Substituirt man Cl_2 für H_2, so kommt $C_{10}H_4H_2Cl_2$; substituirt man dann Br_2 für H_2, so kommt $C_{10}H_4Br_2Cl_2$.

Fängt man mit dem Brom an, so bildet sich zuerst $C_{10}H_4H_2Br_2$ und dann $C_{10}H_4Cl_2Br_2$.

Diese beiden Körper sind isomer, da das Brom und das Chlor in denselben nicht dieselben Wasserstoffpaare ersetzt haben, sie sind isomorph, weil in ihnen die Atome dieselbe Disposition haben, sie sind isomeromorph.

Weiter nennt man paramorph diejenigen Körper, welche in verschiedenen Systemen, aber in verwandten Formen krystallisiren, wie z. B. das Naphtalinchlorid $C_{10}H_8Cl_4$ und das gechlorte Naphtalinchlorid $C_{10}H_7ClCl_4$.

Hemimorph nennt man solche Körper, die in ihren chemischen Funktionen und ihrer Zusammensetzungen sehr ähnlich sind und welche in Formen krystallisiren, bei denen mehrere Winkel gleich und andere sehr verschieden sind, mögen diese Formen demselben oder einem anderen Systeme angehören.

Hierher gehören: das Bariumformiat $\left.\begin{matrix}(CHO)_2\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2$, das Bariumpropionat $\left.\begin{matrix}(C_3H_5O)_2\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 + aq.$ und das Bariumacetat $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 + aq.$

Schmelzpunkt. Man hat beobachtet, dass die homologen Körper einen Schmelzpunkt haben, der um so höher ist, je complicirter das Molekül wird. Dieser Regel ist für die Fettsäuren $CnH_{2n}O_2$ ganz allgemein.

Ausserdem hat man beobachtet, dass der Schmelzpunkt bei den Brom- und Chlorderivaten mit der Zahl von Chlor- und Bromatomen, die in das Molekül eintreten, wächst. Um dieses Gesetz in seiner Richtigkeit zu erkennen, muss man die Isomerie in Anrechnung bringen und nur diejenigen Derivate eines Körpers unter einander vergleichen, die isomorph sind.

So ist nach Laurent in den drei Reihen der Naphtalinderivate:

Reihe α.	*der Schmelzpunkt:*
$C_{10}H_6Cl_2$	flüssig
$C_{10}H_5Cl_3$	75°
$C_{10}H_5BrCl_2$	80°
$C_{10}H_4Cl_4$	106°
$C_{10}H_4BrCl_3$	110°
$C_{10}H_2Cl_6$	143°

Reihe β.	*Schmelzpunkt:*
$C_{10}H_6Cl_2$	50°
$C_{10}H_6Br_2$	59°
$C_{10}H_5Cl_3$	79°
$C_{10}Cl_8$	172°

Reihe γ.	*Schmelzpunkt:*
$C_{10}H_4Cl_4$	123°
$C_{10}H_4Br_2Cl_2$	166°
$C_{10}H_3BrCl_4$	165-168°

Die Verbindungen der vorher erwähnten Körper mit Chlor bieten in ihrem Schmelzpunkt keine Regelmässigkeiten, es ist aber merkwürdig, dass sie, einmal geschmolzen, bald bei der einen, bald bei der andern Temperatur fest werden können und dann, je nach der Temperatur ihres Festwerdens verschiedene Krystallformen annehmen.

Siedepunkte. Bei der Untersuchung der Siedepunkte einer grossen Anzahl homologer Körper fand Kopp folgende Gesetze:

1) Die homologen Körper haben Siedepunkte, die mit einem Mehr oder Weniger von CH_2 um 19° steigen und fallen. Der Methylalkohol CH_4O siedet 19° niedriger als der Aethylalkohol C_2H_6O.

2) Der Siedepunkt einer Säure liegt 40° über demjenigen des Alkohols, aus dem sie durch Oxydation entstanden ist.

3) Ein zusammengesetzter Aether siedet 82° niedriger als die Säure, welche dieselbe empirische Formel hat. Das Methylacetat muss 82° niedriger sieden als die Propionsäure.

Hieraus folgt weiter, dass ein Methyläther 63° niedriger, ein Aethyläther 44° niedriger, ein Amyläther 13° höher als die entsprechende Säure sieden muss.

Weiter nimmt Gerhardt an, dass jedes Kohlenstoffatom den Siedepunkt um 25° erhöht, jedes Wasserstoffdoppelatom denselben um 15° erniedrigt, das würde für CH_2 die Differenz 20° geben. Kopp nimmt an, dass jedes Kohlenstoffatom den Siedepunkt um 29° erhöht, während jedes Wasserstoffdoppelatom ihn um 10° erniedrigt, wodurch für CH_2 die Differenz 19° herauskommt.

Chancel, der beobachtet hat, dass die nach dem Kopp'schen Gesetz berechneten Siedepunkte im Allgemeinen zu hoch sind, schlägt zur Modifikation dieses Gesetzes folgende Formel vor:

$$E = C + (n 19) - 0{,}5 n^2.$$

E ist der Siedepunkt einer Verbindung, C derjenige des ersten Gliedes der Reihe, *n* die Ordnungsnummer, welche die Verbindung in der Reihe hat.

Die Gesetze von Kopp sind nicht immer zutreffend. Man hatte schon bei den Homologen des Aethyloxyds und des Benzols eine Differenz beobachtet, die für CH_2 grösser als 19° war, ferner auch gefunden, dass sie für die Homologen des Essigsäureanhydrids geringer ist. Wurtz hat noch eine merkwürdigere Ausnahme entdeckt. In der Reihe der Glycole nimmt der Siedepunkt, von dem ersten Glied dem Glycol $C_2H_6O_2$ bis zum vierten Glied, dem Amylglycol $C_5H_{12}O_2$ ab; dann wächst er mit der molekularen Complication.

Diese Unterschiede können verschiedene Ursachen haben; ganz gewiss ist eine in der Isomerie zu suchen, indem zwei isomere Körper häufig bei sehr verschiedenen Temperaturen sieden. Vielleicht sind manche Körper, die man als Homologe ansieht, nur Isomeren der entsprechenden Homologen.

Ferner hat Regnault gefunden, dass die Curven der Siedepunkte, die entstehen, wenn man die Siedepunkte der verschiedenen Körper unter verschiedenem Druck nimmt, nicht parallel sind.

Hiernach scheint es möglich, dass in jeder Reihe zwischen den Siedepunkten homologer Körper constante Unterschiede sind, dass aber diese Unterschiede nur unter gewissen Druckverhältnissen zum Vorschein kommen, die von einer Reihe zur andern variiren können.

Es ist sogar möglich, dass diese Veränderungen, die man bei den verschiedenen Reihen im Druck vornehmen muss, um constante Unterschiede zu erhalten, vielleicht selbst einem noch aufzufindenden Gesetze gehorchen.

Berthelot in seiner „Organischen Chemie“ macht zu den Kopp'schen Gesetzen noch folgende Betrachtungen:

1) Sind mehrere Körper durch die Einwirkung einer Verbindung auf verschiedene Körper in analoger Weise verbunden, so beobachtet man eine fast identische Differenz zwischen den Siedepunkten dieser Körper und denjenigen der Substanzen, aus welchen sie entstanden sind.

Nennt man E und F die Körper, aus denen die Körper *e* und *f* entstanden sind, α die Constante, so hat man die Formel:

$$E - e = F - f \pm \alpha.$$

		Differenz.
Der Alkohol C_2H_6O siedet bei	78°	67°.
Das Chloräthyl $C_2H_6O+HCl-H_2O$ siedet bei.	11°	
Die Essigsäure $C_2H_4O_2$ siedet bei	117°	62°.
Das Acetylchlorid $C_2H_4O_2+HCl-H_2O$ siedet bei . . .	55°	
Der Alkohol C_2H_6O siedet bei.	78°	42°.
Der Aether $C_2H_6O+C_2H_6O-H_2O$ siedet bei	36°	
Der Allylalkohol C_3H_6O siedet bei.	103°	40.5°
Der Allyläthyläther $C_2H_6O+C_3H_6O-H_2O$ siedet bei . .	62.5°	

2) Entzieht man einem organischen Körper ein Molekül Wasser, so erniedrigt man seinen Siedepunkt um 100° — 110° und umgekehrt.

Der Amylalkohol $C_5H_{12}O$ siedet bei 132°; das Amylen C_5H_{10} bei 35°; Unterschied 97°.

Aus diesem und dem vorhergehenden Gesetz kann man ableiten, dass der Siedepunkt, durch Fixirung von HCl, um etwa 44°, durch Fixirung von HBr um etwa 79° steigt. Denn durch Wasseraufnahme würde der Siedepunkt um 110° steigen; ersetzt man aber das Molekül Wasser in den entstandenen sauerstoffhaltigen Körper durch ein Molekül Chlorwasserstoffsäure, so würde man den Siedepunkt um 66° erniedrigen. Der Siedepunkt des gechlorten Körpers würde also von den des ursprünglichen Körpers um 110—66=44 verschieden sein. In gleicher Weise berechnet sich die Zahl 73 für HBr.

3) Die Erniedrigung des Siedepunktes, in Folge des Austritts von H_2O, trifft bei den Verbindungen zu, die durch die Vereinigung zweier verschiedener Körper entstanden sind. Um den Siedepunkt F der neugebildeten Verbindungen zu finden, wenn man E und *f*, diejenigen der ursprünglichen kennt, hat man die Formel:

$$F=E+f-120.$$

Die Essigsäure siedet bei	117°=E
Der Alkohol siedet bei	78°=*f*
E+*f*=	195°
Der Essigäther siedet bei	74°=F
Differenz E+*f*—F= . . .	121°

4) Im Allgemeinen ist der Siedepunkt eines complexen Körpers ziemlich nahe gleich der Summe der Siedepunkte der zusammentretenden Körper weniger den Siedepunkten der ausgetretenen Körper.

Aus der Formel:

$$E - e = F - f \pm \alpha$$

folgt:

$$E + f - e = F \pm \alpha$$

Alle vorher erwähnten Gesetze sind nicht allgemein und lassen sich nicht auf alle organischen Verbindungen anwenden.

Hiervon kann man sich überzeugen, wenn man den Siedepunkt der homologen Reihen in folgende Weise graphisch darstellt: Als Abscissen nehme man die Indices des Kohlenstoffs n, als Ordinaten die Siedetemperaturen t der verschiedenen homologen Körper, für die dieser Index 1, 2, 3 etc. ist, an. Verbindet man die so gefundenen Punkte durch eine Linie, so findet man aus dieser Curve die Beziehungen, die zwischen n und t bestehen. Bei den Alkoholen, den Fettsäuren und Aethern ist sie nahezu gerade; bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ist sie sichtlich gekrümmt (Favre und Silbermann) ebenso bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}.

Die Linie, welche die Siedepunkte des Butylens, Amylens, Hexylens, Oenanthylens, Caprylens verbindet ist unregelmässig; dieser Umstand erklärt sich aus der Verschiedenheit der Quellen welche zur Darstellung dieser Körper dienen, die also zahlreiche Isomerien annehmen lassen.

Bei der Curve der Polymere des Amylens von entschieden ähnlicher Constitution ist dem nicht so. Diese Curve wird in dem beobachteten Intervall durch die Gleichung $t = 140 + 41\,n - 1{,}3\,n^2. + 0{,}02 n^3$ dargestellt.

Die Curve der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums fällt in den höheren Gliedern mit der vorhergehenden zusammen.

Bei den Glycolen hat man eine merkwürdige Beugung beobachtet, die bei den Amyglycol zu einem entschiedenen Minimum wird, die Curve der Hydrate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} hat dieselbe Eigenthümlichkeit; das Amylenhydrat entfernt sich am meisten durch seinen niedrigen Siedepunkt von dem isomeren Alkohol.

Dieselbe graphische Darstellung lässt sich auch auf die nicht homologen Reihen, auf die Reihen $C_nH_{2n+2}O_n$ z. B. anwenden, in welcher der Methylalkohol, der Glycol und das Glycerin vorkommen, deren Atomigkeitszahl durch die Zahl der Kohlenstoffexponenten ausgedrückt wird.

Die Curve welche dieser Reihe entspricht ist noch sehr wenig bestimmt, in Folge der Unsicherheit über den Siedepunkt des Glyce-

rins: sie deutet aber an, dass der Erythrit bei **305°** **sieden**
Denn nimmt man für die drei erwähnten Alkohole die Siede
65,197, 277, so erhält man vermittelst der Gleichung $t=119+$
$-26n^2$, welche die Curve in ihren bekannten Theilen darstellt,
Zahl 305.

Die Tabelle auf Seite 559 zeigt nun noch alle Beziehungen
die man zwischen den Siedepunkten der Alkohole und ihren Aethern
beobachtet hat.

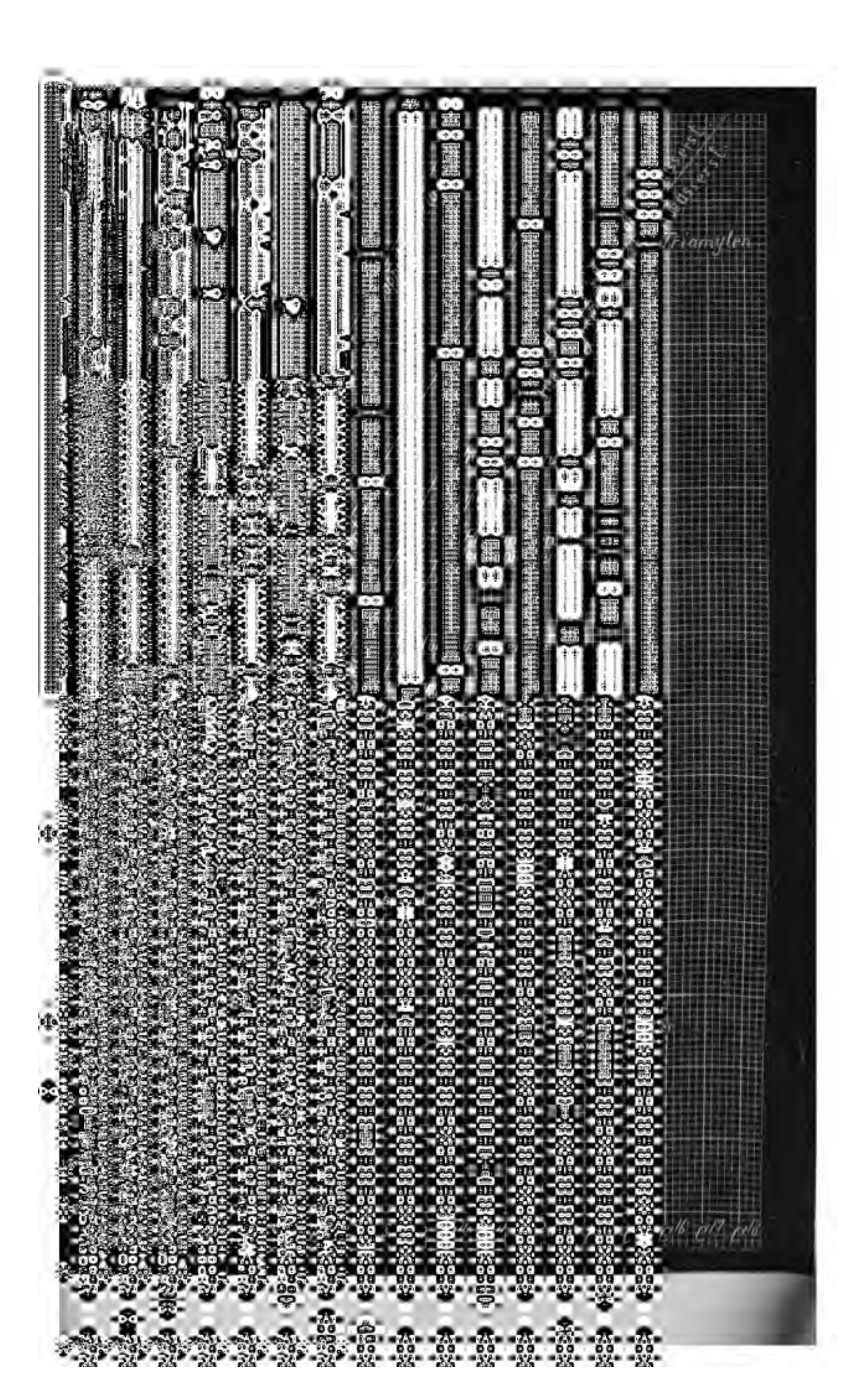
Specifische Wärme. Wie schon am Eingange dieses W
bemerkt wurde, behalten die einfachen Atome in einem festen M
kül ihre specifischen Wärmen bei. Da nun das Atomgewicht
einzelnen Körpers, dividirt durch seine specifische Wärme die
6,666 giebt, so ist das Produkt des Gewichtes eines Moleküls P
seiner spec. Wärme $C=n$ 6,666, wo n die Zahl der Atome ausdr
aus denen es gebildet ist.

Wenn man die Formel eines Körpers kennt, so ist damit
die, seine molekulare Wärme n6,666 ausdrückende Zahl bek
dividirt man diese Zahl durch das Molekulargewicht, so erhält
die spec. Wärme einer Substanz. Doch erhält man immerhin
annähernde Zahlen; auch ist das Gesetz nicht für alle Körper
wendbar.

Verbrennungswärme. Favre und Silbermann haben die V
brennungswärme einer grossen Anzahl organischer Substanzen
stimmt. Es ist aber erst später und zwar von Berthelot der V
such gemacht worden, eine thermo-chemische Theorie zusammen
stellen.

Berthelot geht von der Annahme aus, dass die Atome
Körper, die in eine chemische Verbindung treten, bei dieser V
bindung mit grosser Geschwindigkeit auf einander stossen, und
die bei der Verbindung freiwerdende Wärme das Resultat d
Stosses ist.

Aus diesem Grunde glaubt Berthelot, die Principien
mechanischen Wärmetheorie auf die Thermo-chemie anwe
zu können, und führt die chemischen Reaktionen auf sehr verwick
mechanische Erscheinungen zurück. Er wendet desshalb die Princ
der mechanischen Wärmetheorie auf die chemischen Reaktionen
Gerade so, wie man, um ein mechanisches System von einem
fangszustand zu einem Endzustand überzuführen, eine gewisse Sum
von Arbeit nöthig hat, die von dem Weg, auf welchem diese I



Triamylen

wandlung vor sich geht, unabhängig ist, gerade so muss man als allgemeines Princip der Thermochemie folgenden Satz aufstellen:

„Erleidet ein System von einfachen oder zusammengesetzten Körpern chemische und physikalische Veränderungen, die es in einen anderen Zustand überführen, ohne dass dabei im System äussere mechanische Effekte hervorgebracht werden, so hängt die Quantität der freigewordenen oder absorbirten Wärme einzig von dem Anfangs- und dem Endzustande des Systems ab; sie ist, unabhängig von der Natur und Folge der Zwischenzustände, dieselbe."

Dieses ist das Princip des calorischen Aequivalents der chemischen Umwandlungen.

Um diesen Satz aufstellen zu können hat Berthelot:

a) priori die Aequivalenz zwischen der bei einer chemischen Umwandlung freigewordenen oder absorbirten Wärme mit der Summe der zur Hervorbringung dieser Umwandlungen nöthigen molekularen Arbeit angenommen.

Er folgert daraus:

1) Die bei der chemischen Zersetzung eines Körpers absorbirte Wärme ist, bei gleichen Anfangszuständen, gleich der bei der Bildung freigewordenen Wärmemenge.

2) Die Quantität der bei einer Reihenfolge von Umwandlungen freigewordenen Wärme ist bei Körpern in gleichen Zuständen gleich der Summe der bei jeder Umwandlung frei gewordenen Wärmemenge.

3) Die Differenz der bei zwei Reihen von Umwandlungen freigewordenen Wärme bei zwei in verschiedenen Zuständen befindlichen Körpern, die in denselben Endzustand gelangen, ist gleich der beim Uebergang von dem einen Anfangszustand in den anderen absorbirten oder frei gewordenen Wärme.

4) Lässt ein Körper *a* bei seiner Verbindung mit einem Körper *b* zur Bildung des Körpers *ab* Wärme frei werden; giebt dann ferner *ab* *a* an einen dritten Körper *c* zur Bildung von *ac* ab, so ist die bei dieser Reaktion in Freiheit gesetzte Wärmemenge geringer, als diejenige, die bei der direkten Bildung der Verbindung *ac* frei wird, und gerade um so viel, als Wärme bei der Verbindung *ab* frei wurde. In dem einen Fall gehen wir vom Anfangszustand *ab* aus, um zu *ac* zu gelangen, in dem andern von dem Zustand *a* und dem Zustand *c* um zu *ac* zu gelangen: folglich muss, nach der dritten Regel, die Wärmemenge um die Wärmemenge geringer sein, die zur Hervorbringung des Anfangszustandes *ab* nöthig war.

Berthelot untersucht diese Erscheinungen weiter. Die Verbrennungswärme muss zu den durch die Reaktion hervorgerufenen äusseren mechanischen Effekten in einem Verhältniss stehen; sie muss beispielsweise in den vier folgenden Fällen verschieden sein:

1) Nehmen wir zwei Gase unter dem Druck der Atmosphäre und mischen sie in einem Gefäss, in dem sie sich ohne Explosion verbinden.

2) Die Verbindung hat im Gefäss unter Explosion statt.

3) Die Verbindung geschieht ohne Explosion in einem Recipienten, in welchem die Gase comprimirt wurden.

4) Die Gase werden gemengt und comprimirt, und ihr in die Atmosphäre tretender Strahl entzündet.

Der erstere dieser Fälle ist der normale; es werden keine äusseren Effekte erzielt, die frei gewordene Wärme entspricht vollständig der Kraft der chemischen Verbindung der beiden Gase, sie stellt dieselbe dar.

Im Falle der Explosion ist ein mechanischer Effekt vorhanden; es wird desshalb Wärme absorbirt; die frei werdende Wärmemenge ist geringer als im ersten Falle.

Beim dritten Fall erhält man, nach einigen theoretischen Betrachtungen, dasselbe Resultat wie beim ersten.

Im vierten Fall wird die lebendige Kraft der comprimirten und in die Atmosphäre getriebene Gasströme aufgehoben, d. h. in Wärme verwandelt, welche sich zu der eigentlichen Verbindungswärme hinzufügt. Dieser Effekt kann aber wieder compensirt werden, denn die Moleküle der Gase theilen ihre lebendige Kraft den Luftmolekülen mit, wozu ein Verlust an lebendiger Kraft nöthig ist.

Die Verbrennungswärme der Gase ist unter den letzten Bedingungen untersucht worden, der angedeute Fehler lässt sich aber vernachlässigen, da die Geschwindigkeit, mit der die Gasströme in das Calorimeter gelangen, eine sehr geringe ist. Man kann somit sagen, dass bei den Daten aller, später zur Bestimmung der Verbindungswärme der Gase angestellten Versuche keine diese Verbindung begleitende appreciabele Arbeit vorhanden ist.

Nachdem Berthelot auf diese Weise die äussere Arbeit ausgeschlossen hat, geht er dazu über, den Einfluss der Temperatur auf die Verbindungswärme zu untersuchen.

Die bei einer Verbindung frei werdende Wärmemenge ist mit der Temperatur, bei welcher diese Verbindung vor sich ging, verschieden.

Diese Verschiedenheit wird durch eine Formel ausgedrückt, die Berthelot folgendermaassen entwickelt:

Es sei Q_t die Wärme, welche frei wird, wenn eine Verbindung bei der Temperatur t vor sich geht.

Es sei U die Wärme, die nöthig ist, um das Anfangssystem, ohne chemische Verbindung, von t auf die Temperatur T zu bringen; diese Wärme wird von dem System absorbirt.

Es sei Q_T die Verbindungswärme des vorher auf T erwärmten Systems, und V die Wärmemenge, die frei werden würde, wenn man die Produkte der Reaktion, ohne chemische Veränderung, von T auf t bringt. Sind die Anfangs- und Endzustäude in beiden Fällen dieselben, d. h. ist die Verbindung direkt bei t vor sich gegangen und wurde das System vorher auf T erwärmt, nach eingetretener Reaktion aber wieder auf t erkaltet, so hat man die Gleichung:

$$Q_t = Q_T - U + V, \text{ und daraus } Q_T = Q_t + U - V$$

(U—V) stellt die Veränderung der Verbindungswärme mit der Temperatur dar.

Es ist aber $U = u_1 + u_2 + u_3 \ldots$, Werthe, die sich auf jeden der das Anfangssystem bildenden, einfachen oder zusammengesetzten, Körper beziehen; ebenso ist $V = v_1 + v_2 + v_3 + \ldots$ Diese Werthe zerfallen in Wärme, die ohne Veränderung des Zustandes durch einfachen Temperaturwechsel absorbirt worden ist und in Wärme, die durch Veränderung des Zustandes absorbirt wurde.

Den ersten dieser Werthe erhält man, indem man die mittlere specifische Wärme jedes der Körper mit den entsprechenden Temperaturintervallen t und dem Gewicht des zum Versuche verwandten Körpers multiplicirt. Das zweite Glied besteht aus den molekularen Schmelz- oder Verdampfungswärmen. — (Die Schmelz- und Verdampfungswärme multiplicirt mit dem Molekulargewicht jedes Körpers.)

Für den Fall, wo die Körper keine Veränderung in ihrem Zustande erleiden, ist die Formel für die Verbindungswärme:

$$Q_T = Q_t + [\Sigma c - \Sigma c_1](T - t)$$

wo Σc die Summe der mittleren specifischen Wärmen des ursprünglich betrachteten Körpers für das betrachtete Intervall t ist, und Σc_1 dieselbe Summe für das Endsystem. Es ist klar, dass für den Fall, wo Σc grösser als Σc_1 ist, die Verbindungswärme mit der Temperatur wächst.

Für den Fall, wo die Componenten und die Verbindung alle in gleichem, festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande sind, z. B. H_2 und O, die über 100° H_2O bilden, Amylen und Wasser, die Amyl-

alkohol bilden, oder S und Pb, die sich zu Bleisulfid verbinden, beweist der Versuch, dass die Summe der specifischen Wärmen der Componenten häufig höher ist, als die der Verbindung, dass folglich die Verbindungswärme für das Intervall t, in welchem dieser Fall eintritt, wächst.

Ereignet es sich, dass t keiner Veränderung des Zustandes entspricht, dass in einem Zeitraum Σc_1 nur wenig von Σc verschieden ist und ist die Verbindungswärme sehr gross, so kann man die Correction $[\Sigma c - \Sigma c_1](T - t)$ vernachlässigen.

Anders ist es, wenn sich ein Aggregatzustand verändert; es seien $f_1, f_2 \ldots$ die molekularen Schmelzwärmen der Körper des Anfangssystems, $f'_1, f'_2 \ldots$, die entsprechenden Werthe für die Körper des Endsystems, $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$ die Verdampfungswärmen der Körper des Anfangssystems, $\varphi'_1, \varphi'_2 \ldots$ dieselben Werthe für die Körper des Endsystems; es seien $t_1, t_2, t_3 \ldots . t_\alpha$ die in wachsender Folge von t zu T geordneten, den Schmelzungen und Verdampfungen entsprechenden Temperaturen.

Es seien ferner c und c_1 die mittleren specifischen Wärmen im Intervall von t zu t_1, c' und c'_1 im Intervall von t_1 zu t_2, $c^{(\alpha)}$ und $c_1^{(\alpha)}$ im Intervall von t_α zu T.

Durch Einführung dieser Werthe in die ursprüngliche Formel erhält U und V folgenden Ausdruck:

$$U = \Sigma c(t_1 - t) + \Sigma c'(t_2 - t_1) + \ldots + \Sigma c^\alpha (T - t_\alpha) + \Sigma f + \Sigma \varphi.$$
$$V = \Sigma c_1(t_1 - t) + \Sigma c'_1(t_2 - t_1) + \ldots + \Sigma c_1{}^\alpha (T - t_\alpha) + \Sigma f' + \Sigma \varphi'$$

und dann wird die allgemeine Formel:

$$Q_T = Qt + (\Sigma c - \Sigma c_1)(t_1 - t) + \ldots + (\Sigma c^\alpha - \Sigma c_1{}^\alpha)(T - t_\alpha) + \Sigma f + \Sigma \varphi - \Sigma f' - \Sigma \varphi'.$$

Ist die Verbindungswärme sehr gross und begnügt man sich mit einer Annäherung, so kann man das Glied $(\Sigma c - \Sigma c_1)(t_1 - t)$ vernachlässigen.

Die alsdann vereinfachte Formel ist:

$$Q_T = Qt + \Sigma f + \Sigma \varphi - \Sigma f' - \Sigma \varphi'.$$

Da in manchen Fällen die molekulare Schmelzwärme viel geringer ist als die molekulare Verdampfungswärme, kann sie im Vergleich zur letzteren vernachlässigt werden; man hat dann nur die Verdampfungswärme in Anrechnung zu bringen.

Hier ist eine neue Vereinfachung. Berthelot begründet sich auf die von *Regnault* gegebenen Zahlen und sagt, dass die zur

Umwandlung eines Moleküls einer grossen Anzahl von Verbindungen in zwei Volume Dampf nöthige Wärmemenge zwischen 6000 und 11,000 Wärmeeinheiten schwankt, und dass man als Mittel die Zahl von 8000 Calorien annehmen kann. Begnügt man sich mit dieser mittleren Zahl, so berechnet sich die Verbrennungswärme bei einer Temperatur die höher ist als die, bei welcher der Versuch angestellt wurde, in einen Näherungswerthe durch folgende Formel: Es seien n und n' die Zahl der Atome der Körper des Anfangs- und des Endsystems die gasförmig werden, so hat man $Q_T = Qt + (n - n')\ 8000$. Ist $n = n'$, $Q_T = Qt$, so wird die Verbindungswärme unter sich bei verschiedenen Temperaturen gleich. Dieses findet bei der Bildung des Alkohols aus ölbildendem Gas und Wasser zwischen 0^0 und 200^0 statt; $C_2H_4 + H_2O = C_2H_6O$.

Im ersten Glied werden zwei Volume Wasser zwischen 0^0 und 200^0 gasförmig, im zweiten werden ebenfalls zwei Volume Alkohol zwischen 0^0 und 200^0 gasförmig, n ist demnach gleich n' und die Menge der bei dieser Reaktion freigewordenen Wärme wird bei den verschiedenen Temperaturen zwischen 0^0 und 200^0 dieselbe sein.

Hieraus sehen wir, dass im Allgemeinen die bei chemischen Verbindungen frei werdenden Wärmemengen nicht constant sind. Sie sind mit dem physikalischen Zustand und der Temperatur sehr verschieden. Die Wärmemengen sind unter einander nur vergleichbar, wenn die Körper sich in gleichen Zuständen befinden. Die Verbindungswärme des gasförmigen Chlors und Wasserstoffs zu gasförmigen HCl lässt sich nicht mit der Verbindungswärme des festen J und des gasförmigen H zu gasförmigen HJ vergleichen.

Ehe man diesen Vergleich anstellt, muss man die Körper auf Bedingungen zurückführen, bei denen ein solcher Vergleich möglich ist. Berthelot glaubt dadurch seinen Zweck zu erreichen, dass er die Temperatur so erhöht, dass die in Verbindung tretenden Körper sowie das Produkt dieser Verbindung sich dem vollständigen Gaszustande nähern. Die spec. Molekularwärme der einfachen Gase auf die Formeln H_2, N_2, O_2 und auf zwei Volume bezogen ist dieselbe und gleich 6.85. Die zusammengesetzten Gase, die sich dem Zustande der permanenten Gase nähern, besitzen gleichfalls spec. Wärmen, welche gleich derjenigen der Summe der einzelnen, sie zusammensetzenden Gase ist.

Sobald ein Gas aber die Temperatur erreicht hat, wo es ein permanentes Gas wird, muss seine Molekularwärme unabhängig von der Temperatur und gleich der Summe der Molekularwärmen der es

zusammensetzenden Gase sein: $\Sigma c = \Sigma c'$, und die allgemeine Formel wird $Q_T = Q_t$, weil in der Formel $Q_T = Q_t + U - V$, $V = U$ geworden ist. Berthelot nennt „Atom- (Molekular-) verbindungswärme“ diejenige Wärme, die bei einer Temperatur frei wird, bei der die Componenten und die Verbindung als vollkommene Gase angesehen werden können und bei der diese Wärme von einem neuen Wachsen der Temperatur unabhängig ist.

Aus dem Gesagten folgt, dass die Verbindungswärme, die bei einer chemischen Reaktion gebunden oder frei wird von zweierlei Art ist.

α) Die Molekularverbindungswärme, die nur der Effect der unter vergleichbaren Bedingungen in Wirkung getretenen chemischen Affinitäten, d. h. nur der Körper im gasförmigen Zustande ist.

β) Die Wärme, die davon herkommt, dass der Körper seinen Zustand verändert hat, oder die von der spec. Wärme oder physikalischen Modificationen herrührt. Diese Zweite ist die Ursache, dass die bei ein und derselben Reaktion absorbirte oder freigewordene Wärmemenge je nach den Umständen, eine verschiedene ist.

Es ist klar, dass man die Wärme, die man bei chemischen Reaktionen vergleichen will, auf Molekularwärme zurückführen muss. Diese Wärme lässt sich aber leider nur selten bestimmen, und ist dann immer nur ein ideeller Begriff, wenn die gegenseitig auf einander einwirkenden Körper nicht ohne Zusetzung im Zustande der permanenten Gase bestehen können.

Ein anderer Weg, um die auf einander einwirkenden Körper in einen vergleichbaren Zustand zu bringen, ist der, die Temperatur so zu erniedrigen, dass alle Körper fest werden. Die Gleichung nimmt dann wieder die Form: $Q_t = Q_T + (\Sigma c_1 - \Sigma c)$ (T—t) an, man kann approximativ annehmen, dass für den Fall, wo sehr viel Wärme frei wird, die spec. Wärmen wenig variiren und dass folglich die chemischen Reaktionen jedes Mal, wenn die Körper in Anfangssystem und im Endsystem fest sind, als vergleichbar angesehen werden können. Diese Vergleichungen würden auch den strengsten Anforderungen genügen, wenn es möglich wäre, das absolute Null zu erreichen; dies ist ein ebenso wichtiger Grenzzustand als der des permanenten Gases; dieses lässt sich aber durch unsere Versuche selbst nicht einmal annähernd erreichen. Ausser diesen Fällen, wo die Reaktionen für alle Körper vergleichbar sind, giebt es Gruppen von Körpern, von analogen, chemischen Funktionen, welche bei der Ausführung von analogen Reaktionen unter denselben Bedingungen

Wärmemengen frei werden lassen, die unter sich und für die fraglichen Gruppen vergleichbar sind.

Ein Beispiel hiervon ist die Bildung der löslichen Salze aus löslichen Säuren und Basen. Favre und Silbermann haben nachgewiesen, dass diese Wärmemengen für die verschiedenen Säuren und Basen wenig verschieden sind, wenn sie so gelöst sind, dass der Zusatz einer neuen Menge Wasser zu der Lösung nicht weitere Wärme frei werden lässt. Bei solchen Bedingungen der molekularen Desagregation verschwinden beispielsweise die Unterschiede für das Ammoniakgas, den kaustischen Baryt und das Kaliumhydrat, und die so in Lösung befindlichen Körper befinden sich fast in vergleichbaren Zuständen.

Es ist aber die Wärmemenge, die bei der Bildung der so gelösten Salze frei wird, sehr von der molekulären Verbindungswärme verschieden, die ihrer Bildung unter gewöhnlichen Bedingungen entspricht und es ist uns bis jetzt nichts über das zwischen diesen beiden Wärmemengen bestehende Verhältniss bekannt. In einer zweiten Abhandlung wendet Berthelot die auseinandergesetzten theoretischen Betrachtungen in abgekürzter Weise zur Berechnung der bei der Bildung der organischen Verbindungen freiwerdenden Wärme an. Da die Bildung der organischen Körper gewöhnlich zu langsam von Statten geht um eine direkte Messung der bei der Reaktion freiwerdenden Wärmemenge gestatten, musste man auf einen Umweg zum Ziele gelangen.

Berthelot erklärt an einem Beispiele die Methode deren er sich zur Berechnung dieser Wärmemengen bedient, indem er zu dem Zweck die von Dulong, Andrews, Favre und Silbermann gefundenen, bis dahin ohne theoretischen Werth gebliebenen Versuche über die Verbrennungswärme benutzte.

Es sei die bei der Bildung des Sumpfgases frei werdende Wärmemenge zu berechnen.

$C + H_4 = CH_4$. Diese Wärmemenge lässt sich berechnen, wenn man die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und endlich des Sumpfgases kennt, Zahlen, die durch die Versuche von Favre und Silbermann bekannt geworden sind. Nehmen wir C, H_4, O_4 bei 0^0 und in dem Zustand, in dem wir diese Elemente bei der Temperatur kennen.

Dieses System lässt sich auf zweierlei Weisen in $2H_2O$ und CO_2 verwandeln. a) Man verbindet direkt C mit O_2 und H_4 mit O_2 um CO_2 und $2H_2O$ zu bilden. Die molekularen Verbindungswärmen

(der direkte Versuch giebt sie uns auf die Gewichtseinheit bezogen und wir multipliciren sie mit den Molekulargewichten der in Wirkung getretenen Körper) sind leicht zu berechnen. Wir finden durch Rechnung, dass bei einer solchen, bei 0^0 stattfindenden Verbrennung 232000 Calorien frei werden.

b) Wir verbinden C mit H_4 zu Sumpfgas, wobei eine nicht direkt messbare Wärmemenge frei wird die wir x nennen.

Das gebildete CH_4 verbinden wir nach der Reaktion $CH_4+O_4=2H_2O+CO_2$ mit O_4 und messen die bei dieser Verbrennung frei werdende Wärme; sie ist gleich 210000 Calorien. In diesen beiden Fällen sind wir von demselben Anfangssystem C,H_4,O_4 ausgegangen, um zu demselben Endsystem CO_2+2H_2O zu gelangen. Die bei dieden beiden Reaktionen freiwerdenden Wärmemengen müssen demnach unter sich gleich sein.

Bei der direkten Bildung von CO_2 und $2H_2O$ sind, wie wir gesehen haben 232000 Calorien freigeworden. Im zweiten Fall sind x Calorien bei der Bildung von CH_4 und 210000 bei der Verbrennung von CH_4 zu CO_2+2H_2O frei geworden. Wir haben folglich 232000 Cal.$=x+$210000 Cal. und

$$x=232000-210000=32000 \text{ Calorien.}$$

Berthelot formulirt das aus diesen Betrachtungen abgeleitete Gesetz, dessen er sich bei allen seinen Berechnungen bediente folgendermaassen: Die Differenz zwischen der Verbrennungswärme zweier äquivalenter Systeme ist gleich der Wärmemenge, die absorbirt oder frei wird, wenn ein System in das andere übergeht.

Wir werden summarisch die Resultate aufführen, zu denen Berthelot durch Anwendung dieses Gesetzes gelangt ist, ohne auf Näheres einzugehen.

Oxydirt sich ein und derselbe Körper stufenweise, indem successive Verbindungen entstehen, welche dieselbe Zahl Kohlenstoffatome enthalten, so sind die freiwerdenden Wärmemengen annähernd der Anzahl der verbrauchten Sauerstoffatome proportional. Zur Oxydation von C_2H_6O und seiner successiven Umwandlung in Aldehyd, Essigsäure, Oxalsäure, ist die für jedes O verbrauchte Zahl von Calorien ziemlich gleich 54000. Beim Methylalkohol sind es 50000, eine von der vorhergehenden verschiedene Zahl.

In den homologen Reihen wachsen die Wärmemengen, die durch Fixirung von O_2 frei werden, in dem Maasse, als sich das Aequivalent erhöht.

Das Studium der Isomerie kann durch Betrachtung der thermo-

chemischen Erscheinungen grossen Gewinn ziehen. Jede Umwandlung eines Körpers in einer andern isomeren ist von Freiwerden oder Absorption von Wärme begleitet; ein solches Beispiel ist der Schwefel.

Man sieht a priori ein, dass die Summe der positiven oder negativen Arbeit, die zur Umwandlung eines Körpers in einen isomeren nur in Ausnahmefällen gleich 0 ist, dass meistens hierbei Wärme frei oder absorbirt wird.

Einige von Berthelot gesammelte Daten bestätigen diese Voraussicht. Die Verbrennungewärme der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ ist für das

Citronenöl	1490000
Terpentinöl	1475000
Tereben	1450000

Die beiden ersten dieser Kohlenwasserstoffe haben Drehvermögen, welches dem letzteren abgeht, der Verlust dieses Drehvermögens bedingt das Freiwerden einer grossen Menge Wärme, die der molekularen Arbeit, welche diesen Verlust herbeigeführt hat, entspricht. Der Versuch bestätigt diese Thatsache; beim Behandeln des Terebens mit Schwefelsäure verliert es seine Drehkraft uud lässt beträchtlich viel Wärme frei werden. Uebrigens ist diese Reaktion nicht ganz glatt, da sie von der Bildung von polymeren Produkten begleitet ist.

Die Polymeren bieten gleichfalls interessante Erscheinungen dar. Die Umwandlung eines Körpers in seiner Polymer ist von Freiwerden von Wärme begleitet. So z. B. bei dem Uebergang des Terebens in Ditereben; zu gleicher Zeit erhöht sich der Siedepunkt und das spec. Gewicht; nur die spec. Wärme bleibt unverändert.

Die Vergleichung der metameren Körper von verschiedenen Funktionen ist sehr interessant. Die Ameisensäure liefert mit dem Methylalkohol zwei verschieden isomere Verbindungen; den Methyl-Ameisensäureäther und die Essigssäure; ersteren durch direkte Vereinigung, letztere durch Vermittelung des Cyanmethyls.

Die Verbrennungswärme des Methylformiats ist gleich 252000, die der Essigsäure = 210000 Calorien. Berthelot folgert daraus, dass die Umwandlung des Methylformiats in Essigsäure von dem Freiwerden von 42000 Calorien begleitet sein würde. Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass eine beträchtliche Wärmeentwickelung, begleitet von einem Wechsel in den physikalischen Eigenschaften, einer innigeren Verbindung der zusammentretenden Elemente entspricht. Das Methylformiat kann in der That leicht in Ameisensäure und

Methyl-Alkohol verwandelt werden, während die Essigsäure eine viel grössere Stabilität hat. Berthelot schliesst daraus, dass die Essigsäure eine unitäre Verbindung ist, der Ameisenäther eine sekundäre, indem er unter der ersteren Benennung diejenigen Verbindungen versteht, die stabiler und inniger sind als die der zweiten Art. Dieselbe Thatsache beobachtet man auch bei den Ameisenäthern aller andern Alkohole, verglichen mit den ihnen isomeren Säuren, ebenso für die Säuren $C_nH_{2n}O$, verglichen mit den ihnen isomeren Aethern

Beispiele: Die Buttersäure lässt beim Verbrennen 497000 Calorien frei werden, der Essigäther 553000 Calorien.

Die Capronsäure 812000
Das Methylvalerat . . . . . 856000.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass, je stabiler eine Verbindung ist, um so grösser auch die bei ihrer Verbindung freigewordene Wärme ist. Die unter diesen Bedingungen gebildete Verbindung hat ein höheres spec. Gewicht und einen höheren Siedepunkt als diejenigen ihres Isomers sind.

Berthelot bemerkt mit Recht, dass die besprochenen Umwandlungen der isomeren Körper mit den allgemeinsten Principien der chemischen Mechanik in Einklang stehen, es wird Wärme frei: 1) Wenn mehrere Moleküle sich zur Bildung eines polymeren Körpers vereinigen. 2) Wenn eine sekundäre Verbindung in einen unitären Körper übergeht. Schliesslich wendet Berthelot die erwähnten Principien auf das Studium der Bildung verschiedener Reihen von organischen Körpern an, ein Studium vom höchsten Interesse, auf das jedoch der Raum dieses Buches nicht weiter einzugehen gestattet.

Atomvolum. Als Atomvolum bezeichnet man den Quotienten des Atomgewichtes eines Körpers mit seinem spec. Gewicht. Würden zwischen den Atomen keine leeren Räume sein, so hätte man auf diese Weise das Atomvolum selbst. In der That ist dem aber nicht so, da in den Körpern beträchtliche Zwischenräume vorkommen. Da aber der um die gleichartigen Atome vorkommende leere Raum unter gleichen Bedingungen constant ist, so drückt der in Rede stehende Quotient auch eine constante Beziehung aus; er stellt den von einem gegebenen Atom, somit auch den stets das Atom umgebenden leeren Raum dar.

Fasst man das Atomvolum in diesem Sinne auf, so versteht man leicht, dass ein und derselbe Körper verschiedene Atomvolume hat, je nach den Verbindungen, in welche er eintritt und dem Platze,

den er in denselben einnimmt. Man kann sehr gut verstehen, dass die Sauerstoffatome z. B. unter sich oder von den Atomen der andern Körper, je nach der Rolle die sie in den Verbindungen spielen, näher oder entfernter liegen.

Heutzutage, wo die Begriffe Atom und Molekül scharf getrennt sind, hat man das Atomvolum von dem Molekularvolum zu unterscheiden; letzteres ist der Quotient, nicht des Atomgewichts, sondern des Molekulargewichts, durch das spec. Gewicht.

Um die Molekularvolume verschiedener Verbindungen unter einander vergleichen zu können, muss man die Körper soweit als möglich unter ähnlichen Bedingungen annehmen. Sind es Flüssigkeiten, so muss man sie auf die Temperatur beziehen, wo sie dieselbe Dampfspannung haben, d. h. auf ihren Siedepunkt.

Zur Bestimmung des Molekularvolums einer Flüssigkeit muss man kennen: 1) ihren Siedepunkt; 2) ihr spec. Gewicht bei einer niedrigen Temperatur; 3) ihren Ausdehnungscoefficienten von der Temperatur, bei welcher ihr spec. Gewicht genommen wurde, bis zur Temperatur ihres Siedepunktes.

Kopp hat die Molekularvolume einer grossen Anzahl von organischen Substanzen bestimmt, indem er sie alle auf dasjenige des Wassers $\frac{18}{1} = 18$ bezog. Er hat gefunden: 1) dass die Molekularvolume homologer Verbindungen, die nur durch nCH_2 von einander unterschieden sind, sich unter sich durch n Mal eine Constante unterscheiden, die im Mittel = 22 ist.

2) Dass die Molekularvolume isomerer Körper identisch sind, wenigstens wenn sich diese Isomeren von demselben Körper ableiten lassen.

2) Dass die Ersetzung von H_2 durch O das Molekularvolum nicht zu modificiren scheint.

4) Dass die Substitution von C für H_2 in einer Verbindung keine Veränderung in dem Molekularvolum hervorruft.

Ausgehend von diesen Daten hat Kopp die Atomvolume des Sauerstoffs, Wasserstoffs und Kohlenstoffs in den Verbindungen berechnet.

Aus der Thatsache, dass das Molekularvolum durch den Eintritt von C für H_2 sich nicht verändert, hat er geschlossen, dass C denselben Raum wie H_2 einnimmt.

Ausserdem mit der Thatsache bekannt, dass das spec. Volum

von CH_2=22 ist, folgerte er, dass das Atomvolum von $C=\frac{22}{2}=11$ ist, und das Atomvolum von $H=\frac{22}{2+2}=5{,}5$.

Dann hat er das Atomvolum des Substitutionssauerstoffs gesucht, indem er das Molekularvolum eines Aldehyds oder eines Acetons mit demjenigen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs verglich. Zieht man von dem Molekularvolum des Aldehyds $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ (56,0—56,9) das Molekularvolum des Aethylens C_2H_4 (44) ab, so bleibt für das vom Sauerstoff eingenommene Volum 56—44=12.

Durch ähnliche Berechnung des Atomvolums des Substitutionssauerstoffs vermittelst vieler anderer Körper hat Kopp Werthe gefunden, die zwischen 12,0 und 12,9 schwanken, er nahm im Mittel 12,2 an.

Zur Bestimmung des Atomvolums des typischen Sauerstoffs hat er 11, d. h. das Atomvolum von H_2 von 18,8, dem Molekularvolum des siedenden Wassers, abgezogen. Die Differenz 7,8 stellt das Atomvolum des typischen Sauerstoffs dar.

Mit Hülfe dieser Zahlen hat Kopp das Molekularvolum einer stickstofffreien organischen Verbindung $C_aH_b(O)_c(O)_d$ gefunden, indem er die Indices a, b, c, d, mit den Atomvolumen der Körper multiplicirte, zu denen sie gehören. Das Molekularvolum V einer Verbindung ist gleich:

$$V=a.11+b.5{,}5+c.12{,}2+d.7.8$$

$(O)_c$ stellt den Substitutions-, $(O)_d$ den typischen Sauerstoff dar.

Gerhardt warf dieser Rechnung die Willkürlichkeit vor, da ein und derselbe Körper mehrere rationelle Formeln besitzen kann. Kann man aber auch die rationellen Formeln zur grösseren Verdeutlichung der Reaktionen verändern, so kann man damit noch lange nicht den Additionssauerstoff zu Substitutionssauerstoff machen und umgekehrt. Wir können auch heutzutage bei einer grossen Anzahl von Körpern (Alkoholen und Säuren) den Additionssauerstoff mit Sicherheit von dem Substitutionssauerstoff unterscheiden.

Für andere Verbindungen ist die Unterscheidung schwieriger; die Thatsache, dass sich die Kopp'sche Formel nur auf die am besten bekannten Verbindungen bezieht, involvirt durchaus nicht deren Verwerfung; vielmehr könnte sie dazu dienen, in solchen Körpern, wo man den typischen Sauerstoff noch nicht von dem andern unterscheiden kann, diese Unterscheidung hervorzurufen.

Es ist verständlich, dass man das spec. Gewicht eines Körpers berechnen kann, wenn man sein Molekularvolum kennt; denn ist $V = \frac{P}{D}$ so ist $D = \frac{P}{V}$; auch kann man sich des Molekularvolums zur Bestimmung des Molekulargewichtes bedienen; $VD = P$.

Brechungsindices. Landolt hat nach sehr genauen Methoden, die Brechungssindices und das spec. Gewicht einer grossen Zahl von Körpern in Bezug auf die Linien $\mu\alpha$, $\mu\beta$ und $\mu\gamma$ des Wasserstoffspectrums bestimmt. Ausserdem hat er die Werthe $\frac{n-1}{d}$ berechnet, wo n der Brechungsindex und d die Dichtigkeit des Körpers bei der Temperatur, bei welcher der Brechungsindex genommen wurde, darstellt. Ferner den Werth $\frac{n-1}{d}P$; wo P das Molekulargewicht der Substanz ist.

Letzteren Werth bezeichnet er als das Refractionsaquivalent.

Dem ersteren Werth giebt er vor dem von Schauf vorgeschlagenen $\frac{n^2-1}{d}$ welchen man Brechungsvermögen genannt hat, den Vorzug.

Die Substanzen mit welchen Landolt Versuche angestellt hat sind: Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyalkohol, Methylacetat, Aethylformiat, Aethylacetat, Methylbutyrat, Methylvalerat, Aethylbutyrat, Amylformiat, Aethylvalerat, Amylacetat, Amylvalerat, Aldehyd, Valeral, Aceton, Aethyloxyd, Essigsäureanhydrid, Aethylenglycol, Aethylendiacetat, Glycerin, Milchsäure, Phenol, Bittermandelöl, Salicylaldehyd, Methylsalicylat, Methylbenzoat, Aethylbenzoat.

Die erste Frage, die sich Landolt stellt, ist die: Hat die Art und Weise, wie die Atome in den Molekülen gruppirt sind, einen Einfluss auf das Brechungsvermögen, oder hängt letzteres einzig von der procentischen Zusammensetzung ab und ist von der inneren Constitution des Körpers vollständig unabhängig.

Schon Beckerel, Cahours, Deville und Delffs haben gefunden, dass metamere Körper mit sehr ähnlichen Dichtigkeiten auch ziemlich gleiche Brechungsindices haben. Schrauf war noch weiter gegangen und hatte beobachtet, dass das nach der Formel $\frac{n^2-1}{d}$ berechnete Brechungsvermögen polymerer oder metamerer Körper für alle Glieder derselben Gruppe gleich ist, und hat daraus geschlossen,

dass nur die procentische Zusammensetzung auf diesen Werth von Einfluss ist. Dale und Gladstone hatten aber später gefunden, dass die Werthe $\frac{n-1}{d}$ für mehrere isomere Körper der Benzoeesäuregruppe sowohl, als auch für mehrere polymere Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel nC_5H_4 häufig durch dieselben, häufig aber auch durch sehr verschiedene Zahlen ausgedrückt werden, und schliessen, entgegengesetzt der Meinung der andern vorhererwähnten Forscher, dass je nach den Verhältnissen die Isomerie bald keinen Einfluss auf das Brechungsvermögen hat, bald einen solchen ausübt.

Immerhin waren aber die Versuche, aus welchen man diese Schlussfolgerungen zog, zur Festsellung derselben nicht hinreichend. Denn man wusste nicht, ob die beobachteten Differenzen von Beobachtungsfehlern, oder Verunreinigungen des Versuchsmaterials herrührten.

Um die letzten Fehlerquellen bei seinen Versuchen auszuschlien, hat Landolt mit Substanzen operirt, die nach verschiedenen Methoden dargestellt worden waren, und hat gefunden, dass bei gelungener Reinigung die beobachteten Unterschiede in den verschiedenen Werthen des Brechungsvermögens nicht 0,004 übertreffen.

Die folgende Tabelle enthält das Resultat seiner Untersuchungen über polymere und metamere Körper. P bedeutet das Molekulargewicht.

Polymere Körper.

Formeln.	Namen der Körper.	Dichtigkeit $=d$	Brechungsindex $\mu_a=n$	Brechungsvermögen $\frac{\mu_a-1}{d}$	Refraktionsäquivalent $\frac{\mu_a-1}{d}P$
$C_2H_4O=44$	Aldehyd	0,7810	1,3298	0,4222	18,58
$C_4H_8O_2=88$	Buttersäure	0,9610	1,3955	0,4116	36,22
$C_3H_6O=58$	Aceton	0,7931	1,3572	0,4503	26,12
$C_6H_{12}O_2=116$	Capronsäure	0,9252	1,4116	0,4449	51,61
$C_5H_{10}O=86$	Valeral	0,7995	1,3861	0,4830	41,54
$C_{10}H_{20}O_2=172$	Amylvalerat	0,8581	1,4098	0,4775	82,14

Metamere Körper.

Formeln.	Namen der Körper.	Dichtigkeit $= d$	Brechungsindex $\mu a = n$	Brechungsvermögen $\frac{\mu a - 1}{d}$	Refraktionsäquivalent $\frac{\mu a - 1}{d} P$
$C_3H_6O_2$ P = 74	Propionsäure	0,9963	1,3846	0,3860	28,57
	Methylacetat.	0,9053	1,3592	0,3967	29.36
	Aethylformiat	0,9078	1,3580	0,3944	29,18
$C_4H_8O_2$ P = 88	Buttersäure	0,9610	1,3955	0,4116	36,22
	Aethylacetat.	0,9021	1,3707	0,4110	36.17
$C_5H_{10}O_2$ P = 102	Valeriansäure	0,9313	1,4022	0,4319	44,05
	Methylbutyrat	0,8976	1,3869	0,4311	43,97
$C_6H_{12}O_2$ P = 116	Capronsäure	0,9252	1,4116	0,4449	51,61
	Methylvalerat	0,8809	1,3927	0,4458	51,71
	Aethylbutyrat	0,8906	1,3940	0,4424	51,32
	Amylformiat.	0,8816	1,3959	0,4491	52,09
$C_7H_{14}O_2$ P = 130	Oenanthylsäure	0,9175	1,4192	0,4569	59,40
	Aethylvalerat.	0,8674	1,3950	0,4554	59,20
	Amylacetat	0,8574	1,4017	0,4685	60,90
$C_4H_{10}O$ P = 74	Butylalkohol.	0,8074	1,3940	0,4879	36,11
	Aethyloxyd	0,7166	1,3511	0,4900	36,26

Beim Anblick dieser Tabelle sieht man, dass die metameren Körper, obwohl sich in ihrem Brechungsindex und in ihren Dichtigkeiten d beträchtliche Unterschiede beobachten lassen nur sehr geringe Unterschiede in ihrem Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ und in ihrem Refraktionsäquivalent $\frac{n-1}{d}P$ haben. Obgleich diese Unterschiede so unbedeutend sind, sind sie dennoch zu beträchtlich, um als Beobachtungsfehler angesehen werden zu können, und übertreffen dieselben noch um ein Bedeutendes, selbst wenn man mit schwierig zu reinigenden Körpern, wie dieses z. B. die zusammengesetzten Aether sind, operirt.

Die molekulare Anordnung ist demnach auf das Brechungsvermögen der Körper von Einfluss, wenn auch in kaum appreciabler Weise.

Bei den polymeren Körpern wächst die Dichtigkeit und die Brechungsexponenten, wenn das Molekül sich verdoppelt, allein der Werth $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ nimmt unter denselben Bedingungen etwas ab, woraus klar wird, dass die Refraktionsäquivalente keine genauen Multipla von einander sind.

Ausser den erwähnten Beobachtungen hat Landolt andere Versuche zur Bestimmung des Einflusses der atomistischen Struktur auf die Brechungsvermögen gemacht.

Die atomistische Struktur der Gemenge kann als Null angesehen werden und man kann leicht Gemenge erhalten, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie eine bestimmte, gegebene, chemische Verbindung haben. In den homologen Reihen lassen sich derartige Gemenge leicht darstellen, indem man zwei Glieder vereinigt, von denen das eine unter das andere über demjenigen steht, dessen Zusammensetzung man nachahmen will.

Mischt man z. B.:

1 Molekül Essigsäure	mit einem Molekül Buttersäure	so erhält man ein Gemenge von der Zusammensetzung der Propionsäure
$C_2H_4O_2$	$C_4H_8O_2$	$2(C_3H_6O_2)$
2 Aethylalkohol	1 Amylalkohol	Propylalkohol
$2(C_2H_6O)$	$C_5H_{12}O$	$3(C_3H_8O)$
3 Methylalkohol	1 Amylalkohol	Aethylalkohol
$3(CH_4O)$	$C_5H_{12}O$	$4(C_2H_6O)$
1 Aethylalkohol	2 Amylalkohol	Butylalkohol
C_2H_6O	$2C_5H_{12}O$	$3(C_4H_{10}O)$

Landolt hat auch Flüssigkeiten von der procentischen Zusammensetzung des Glycerins dargestellt, indem er mischte:

1 Mol. Propionsäure		mit 1 Mol. Wasser		Zusammensetzung d. Glycerins
$C_3H_6O_2$	+	H_2O	=	$C_3H_8O_3$
1 Aethylalkohol		1 Ameisensäure.		
C_2H_6O	+	CH_2O_2	=	$C_3H_8O_3$
1 Methylalkohol		1 Essigsäure		
CH_4O	+	$C_2H_4O_2$	=	$C_3H_8O_3$

Ferner hat Landolt durch Mischen äquivalenter Mengen von Bittermandelöl und Ameisensäure eine Verbindung von derselben procentischen Zusammensetzung wie das Methylsalicylat $C_8H_8O_3$ erhalten.

Die Resultate seiner Untersuchungen hat er in folgender Tabelle zusammengestellt, wo $\mu\alpha$, $\mu\beta$, $\mu\gamma$ die Brechungsindices in Beziehung auf die drei Wasserstofflinien ausdrücken.

Namen der Körper.	d	$\mu\alpha$	$\mu\beta$	$\mu\gamma$	$\frac{\mu\alpha-1}{d}$	$P\frac{\mu\alpha-1}{d}$
1 Molekül Essigsäure	1,0514	1,3699	1,3765	1,3802	1,3802	
1 Molekül Buttersäure	0,9610	1,3955	1,4025	1,4065		
Gemenge	0,9930	1.3851	1,3918	1,3956	0,3878	28,69
Propionsäure	0,9963	1,3846	1,3913	1,3951	0,3860	28,57
3 Mol. Methylalkohol	0,7964	1,3279	1,3332	1,3362		
1 Mol. Amylalkohol	0,8135	1,4057	1,4128	1.4169		
Gemenge	0,8038	1,3640	1,3700	1,3735	0,4528	20,83
Aethylalkohol	0,8011	1,3605	1.3667	1,3700	0,4501	20,70
2 Mol. Aethylalkohol	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700		
1 Mol. Amylalkohol	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Gemenge	0,8065	1,3822	1,3887	1,3925	0,4738	28,43
Propylalkohol	0,8042	1,3794	1,3858	1,3893	0,4717	28,30
1 Mol. Aethylalkohol	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700		
2 Mol. Amylalkohol	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Gemenge	0,8104	1,3961	1,4028	1,4068	0,4887	36,17
Butylalkohol	0,8074	1,3940	1,4007	1,4045	0,4879	36,11
1 Mol. Propionsäure	0,9963	1,3846	1,3913	1,3951		
1 Mol. Wasser	1,0000	1,3311	1,3371	1,3404		
Gemenge	1,0220	1.3856	1,3925	1,3964	0,3773	34,71
1 Mol. Aethylalkohol	0,8011	1,3605	1.3667	1,3700		
1 Mol. Ameisensäure	1,2211	1.3693	1,3764	1,3804		
Gemenge	0,9602	1,3610	1,3675	1,3710	0,3760	34,59
1 Mol. Methylalkohol	0,7964	1,3279	1,3332	1,3362		
1 Mol. Essigsäure	1,0514	1,3699	1,3765	1,3802		
Gemenge	0,9606	1,3594	1,3656	1,3692	0,3741	34,42
Glycerin	1,2615	1,4706	1,4785	1,4828	0,3731	34,32
1 Mol. Benzaldehyd	1,0474	1,5391	1,5624	1,5775		
1 Mol. Ameisensäure	1,2211	1,3693	1,3764	1,3804		
Gemenge	1,0876	1,4900	1,5089	1,5210	0,4505	68,48
Methylsalicylat	1,1824	1,5302	1,5521	1,5672	0,4484	68,16

Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass das Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ und das Refraktionsäquivalent $\frac{n-1}{d}P$ sowohl für die Verbindungen, als die ihnen entsprechenden Gemenge annähernd dieselben sind. Der Werth $\frac{n-1}{d}$ ist für die Gemenge etwas höher als für die Verbindungen. Es findet demnach keine vollständige Identität, sondern nur grosse Annäherung statt. Man gelangt durch diese Betrachtungen ebenfalls zu dem Schluss, dass die molekulare Struktur einen, wenn auch nur sehr geringen, Einfluss auf das Brechungsvermögen ausübt.

Homologe Reihen.

Berthelot war der erste, der sich mit der Veränderung beschäftigt hat, welche das Brechungsvermögen $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ erleidet, wenn man in einer homologen Reihe von einem Glied zum andern übergeht. Die Versuche, auf die er sich stützt, sind wenig zahlreich, er gelangt zum Schlusse, dass die Körper, die durch nCH_2 unterschieden sind, in dem Werthe $\frac{Pn^2-1}{d}$ einen Unterschied von $n.18$ haben.

Schrauf hat, indem er die Beobachtungen von Delffs erklärte, zu beweisen gesucht, dass das Refraktionsäquivalent $\frac{Pn^2-1}{d}$ eines beliebigen Gliedes der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ gleich dem Mittel zweier von diesem Gliede in der Reihe gleich weit entfernter Verbindungen ist, dass sich demnach die optischen Eigenschaften mit den homologen Reihen ändern. Dale und Gladstone, die sich gleichfalls mit dieser Frage beschäftigt haben, begnügten sich mit dem Ausspruch, dass der Werth $\frac{n-1}{d}$ mit der Anhäufung von CH_2 in den Molekülen wächst.

Landolt hat diese Frage seinerseits aufgenommen und ergiebt sich aus seinen Versuchen:

1) Dass die Vermehrung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im Allgemeinen ein Wachsen des Brechungsindex hervorbringt; dass aber in einigen Fällen das Umgekehrte stattfindet. So hat das Aethylbenzoat einen kleineren Brechungsindex als das Methylbenzoat.

2) Dass das Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ sich mit der Vermehrung von CH_2 erhebt; dass aber die Grössen, um welche sich dieser Werth vermehrt, ungleich sind, und zwar nach einer herabsteigenden Progression, indem das Wachsthum kleiner wird, je kohlenstoff- und wasserstoffreicher die Verbindung ist, zu der CH_2 hinzutritt.

3) Dass das Refraktionsäquivalent $\frac{Pn-1}{d}$ um eine constante Zahl zunimmt, die für jedes CH_2 nahezu 7.6 beträgt.

Anstatt die Versuche mit Körpern anzustellen, die homologen Reihen angehören, kann man auch mit Körpern experimentiren, die nach anderen Kennzeichen, als den Hinzutritt von nCH_2, geordnet sind. Man hat dann Körper, deren empirische Formeln constante Unterschiede unter sich zeigen, die aber verschiedene Funktionen haben.

Das Studium solcher Körper gestattet nicht selten den Einfluss der chemischen Constitution der Körper auf das Licht mit grösserer oder geringerer Genauigkeit zu bestimmen. Denn man beobachtet, dass Körper, die in ihrer Zusammensetzung denselben Unterschied haben, nur für den Fall gleiche Differenzen für den Werth $\frac{n-1}{d}P$ ergeben, wo sie dieselbe chemische Constitution haben.

Die Gründe der Uebereinstimmung oder Verschiedenheit dieser Zahlen werden sehr verständlich, wenn man sich der rationellen Formeln bedient. Man sieht, dass die Art der Gruppirung auf den Werth, des Brechungsvermögens keinen Einfluss hat, wenn die in Betracht gezogenen Körper demselben Typus angehören, aber von sehr beträchtlichem Einfluss ist, wenn die Körper verschiedenen Typen angehören.

So ist beispielsweise das Refraktionsäquivalent des Acetons $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$ und dasjenige des Propylaldehyds $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}$ um beinah gleich viel von demjenigen der Buttersäure verschieden, weil der Propylaldehyd und das gewöhnliche Aceton eine sehr ähnliche Constitution haben.

Andere als homologe Reihen, die Landolt untersucht hat, sind diejenigen Körper, deren Formeln um nC, nH_2 und nO von einander unterschieden sind; bei dieser Untersuchung hat er die sehr brechbaren Körper, die nicht mehr genau denselben Gesetzen folgen, bei Seite gelassen.

Für die nur durch nC von einander unterschiedenen Körper be-

merkt man, dass das specifische Gewicht und der Brechungsindex in dem Maasse abnehmen, als die Zahl von C sich erhöht, dass das Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ keinem einfachen und regelmässigen Gesetz gehorcht, dass aber das Refraktionsäquivalent $\frac{Pn-1}{d}$ für jedes Mehr von C um eine fast gleiche Grösse wächst.

Bei den durch nH_2 von einander unterschiedenen Körpern wächst das spec. Gewicht, der Brechungsindex und das Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ constant mit zunehmendem H_2, ebenso das Refraktionsäquivalent $\frac{Pn-1}{d}$.

Jede Addition von O bewirkt eine Erhöhung des specifischen Gewichtes und des Brechungsindex, eine Verminderung des Werthes $\frac{n-1}{d}$ und ein fast regelmässiges Wachsthum des Werthes $\frac{Pn-1}{d}$.

Brauchbare Resultate werden durch die Modifikation des Refraktionsäquivalentes $\frac{Pn-1}{d}$ geliefert, welches sich durch den Hinzutritt jedes Elementes um eine bestimmte Grösse erhebt, die zum Theil von der Constitution des Körpers abhängig ist.

Man hat in der That beobachtet, dass zwei Körpergruppen, die sich von einander durch eine gleiche Anzahl gleichartiger Atome unterscheiden, dann im Brechungsäquivalent fast gleiche Unterschiede haben, wenn sie sich von demselben Typus ableiten. So ist die Differenz für jedes hinzutretende C 5.41 bis 5.43, wenn die beiden verglichenen Körper einatomig sind und das eine sich vom Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, das andere sich vom Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ableiten lässt, wie das beim Methylalkohol $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ und dem Acetylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ dem Aethylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ und dem Aceton $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$ der Fall ist.

Die Differenzen verändern sich und schwanken zwischen 4.75 bis 4.80, wenn eine der in Parallele gebrachten Verbindungen einatomig, die andere zweiatomig ist, wie beispielsweise bei der Milchsäure $\left.\begin{matrix}C_3H_4O''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ und dem Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, dem Glycol $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_2$ und der Propionsäure $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Diese Beobachtungen sind in gleicher Weise für die Körper gültig, welche nicht durch nC, sondern durch nH_2 und nO von einander unterschieden sind; man beobachtet, dass für ein Mehr oder Weniger von derselben Anzahl von H_2 oder von O die Unterschiede in den Refraktionsäquivalenten der einatomigen Körper nicht dieselben sind wie diejenigen der Refraktionsäquivalente der mehratomigen Verbindungen. Ausserdem bemerkt man bei Körpern von grosser Brechbarkeit Unregelmässigkeiten in Folge des störenden Einflusses der Dispersion, eines Einflusses, den man vermindern kann, wenn man den gefundenen Brechungsindex durch den aus der Formel von Cauchy $\mu = \frac{A+B}{\lambda^2}$ abgeleiteten ersetzt, ohne dass man ihn indessen ganz zum Verschwinden bringen kann, da die Formel von Cauchy nicht ganz genau ist.

Brechungsindices der Elemente.

Da die Refraktionsäquivalente der Körper, deren Formeln um nC verschieden sind, selbst wieder um $n(4.75—5.43)$ unterschieden sind, und da die dem Wachsthum an Wasserstoff und Sauerstoff entsprechenden Differenzen für nH_2, 2.66—2.12 und für nO, 3.24—2.45 sind, so sei ein Mittel:

Für jedes C 5.09
„ „ H_2 . . . . 2.40 oder für jedes H—1.20
„ „ O . . . . 2.85.

Die Zahlen 5.09, 1.20 und 2 85 stellen die bezüglichen Brechungsindices des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs dar.

Zu diesen Zahlen kann man auch noch auf eine andere Weise gelangen.

Wie schon bemerkt, erhebt der Zutritt von nCH_2 das Refraktionsäquivalent um n 7.60. Zieht man von dem Refraktionsäquivalent der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ den entsprechenden Werth für nCH_2 ab, so bleibt für O_2 im Mittel die Zahl 6, d. h. für O die Zahl 3.

Zieht man andererseits die entsprechenden Werthe von nCH_2 und O von dem Refraktionsäquivalent der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ ab, so bleibt 2.6 als Werth für H_2 und 1.3 als solcher für H.

Ist schliesslich das aus der Beobachtung der homologen Reihen abgeleitete Refraktionsäquivalent für CH_2 7.60, so muss man das von

H_2, nämlich 2.60, davon abziehen, um zu demjenigen des Kohlenstoffs zu gelangen.

Landolt hält die letzteren Zahlen für die genaueren und nimmt an:

Für das Refraktionsäquivalent des Kohlenstoffs 5.00
„ „ „ „ Wasserstoffs 1.30
„ „ „ „ Sauerstoffs 3.00

Es würde interessant sein, zu erfahren, ob die Refraktionsäquivalente derselben Körper im freien Zustande dieselben sind als die vorhergehenden. Leider sind die auf diese Frage bezüglichen Daten sehr wenig genau.

Bei dem Diamant ist der Brechungsindex bezogen auf den rothen Strahl = 2.434, das specifische Gewicht dieses Körpers 3.55; da das Atompewicht des Kohlenstoffs = 12, so ergeben diese Zahlen

$$\frac{Pn-1}{d}=\frac{12\times 2.434-1}{3.55}=4.85$$

Für den Wasserstoff ist der Brechungsindex, bezogen auf den rothen Strahl, = 1.000138 nach Dulong; das specifische Gewicht = 0.06927 nach Regnault; P=1. Man hat demnach:

$$\frac{Pn-1}{d}=\frac{1\times 1.000138}{0.06927}=1.54.$$

Der Brechungsexponent des Sauerstoffs ist gleich 1.000272; das specifische Gewicht 1.10561, das Atomgewicht 16; man hat demnach:

$$\frac{Pn-1}{d}=\frac{16\times 1.000272}{1.10561}=3.04.$$

Da diese Zahlen denjenigen sehr nahe kommen, die sich aus dem Studium der organischen Verbindungen ableiten lassen, ist es höchst wahrscheinlich, dass das Refraktionsäquivalent unabhängig davon ist, ob sich der Körper im freien oder verbundenen Zustande befindet.

Berechnung der Brechungsindices der Körper von der Formel $C^n H^m O^x$ *aus den Indices der sie bildenden Elemente.*

Schon Grailich, Waifs, Hoek, Schrauf und Andere haben Formeln aufgestellt, nach denen man den Brechungsindex eines Flüssig-

keitsgemenges berehnen kann, wenn man mit der procentischen Zusammensetzung dem Volum nach, dem specifischen Gewicht des Gemenges und dann mit dem Brechungsindex jeder der das Gemenge bildenden Flüssigkeit bekannt ist.

Biot und Arago haben auch die folgende Formel zur Berechnung der Brechungsindices von Gasgemengen aufgestellt:

$$\frac{N^2-1}{D}P=\frac{n^2-1}{d}p+\frac{n^2{}_1-1}{d_1}p_1 \ldots\ldots + \frac{n^2{}_n-1}{d_n}p_n$$

wo N der Brechungsindex des Gemenges, D sein specifisches Gewicht, P sein Molekulargewicht, d. h. das Mittel der Molekulargewichte seiner Componenten, und n, d, p die entsprechenden Werthe für jeden Componenten darstellen.

Um für Flüssigkeiten brauchbar zu werden, muss diese Formel werden:

$$\frac{N-1}{D}P=\frac{n-1}{d}p+\frac{n_1-1}{d_1}p_1 \ldots\ldots + \frac{n_n-1}{d_n}p^n.$$

Landolt hat die Brechungsindices mehrerer Gemenge nach der Gleichung:

$$N=\frac{1+\frac{n-1}{d}p+\frac{n_1-1}{d_1}P_1}{p+p_1}$$

berechnet, wo N in Bezug auf die Linie α des Wasserstoffspectrums genommen wurde.

Die Resultate waren immer mit den durch den Versuch gefundenen sehr nahe übereinstimmend.

Auf diese Weise entsteht folgende Tabelle:

Namen der Körper.	Gefunden			Berechnet
	p	d	$\mu\alpha$	$\mu\alpha$
3 Methylalkohol	96	0,7964	1,3279	
1 Amylalkohol	88	0,8135	1,4057	
Gemenge	184	0,8038	1,3640	1,3644
2 Aethylalkohol	92	0,8011	1,3605	
1 Amylalkohol	88	0,8135	1,4057	
Gemenge	180	0,8065	1,3822	1,3821
1 Aethylalkohol	46	0,8011	1,3605	
2 Amylalkohol	176	0,8135	1,4057	
Gemenge	222	0,8104	1,3961	1,3960
1 Essigsäure	60	1,0518	1,3706	
1 Buttersäure	88	0,9610	1,3953	
Gemenge	148	0,9930	1,3850	1,3847
1 Aethylalkohol	46	0,8011	1,3605	
1 Ameisensäure	46	1,2211	1,3693	
Gemenge	92	0,9602	1,3610	1,3612
1 Benzaldehyd	106	1,0474	1,5391	
1 Ameisensäure	46	1,2211	1,3693	
Gemenge	152	1,0876	1,4900	1,4900

Diese Regeln, die zur Berechnung der Brechungsindices von Gemengen anwendbar sind, müssen auch zu derjenigen von Verbindungen brauchbar sein. Dieses hat Landolt nachgewiesen. Der Werth $\frac{\mu-1}{d}$ einer Flüssigkeit $C_nH_mO_x$ ist nur von der empirischen, und nicht oder fast nicht von der rationellen Formel abhängig.

Die Gleichung wird dann:

$$\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}gm + \frac{n_1-1}{d_1}g_1m_1 + \frac{n_2-1}{d_2}g_2m_2 + \ldots\ldots$$

oder:

$$P = gm + g_1m_1 + g_2m_2 \ldots\ldots$$

etc., und das Produkt $\frac{n-1}{d}$ mit dem Atomgewicht lässt sich schreiben:

$$\frac{N-1}{d}P=R;\ \frac{n-1}{d}g=r;\ \frac{n_1-1}{d_1}g_1=r_1\ldots.$$

etc.

Sind die Werthe r, r_1, r_2, d. h. die Refraktionsäquivalente der Elemente bekannt, so lässt sich daraus der Werth R einer Verbindung die m Atome eines ersten, m_1 Atome eines zweiten und m_2 Atome eines dritten Körpers enthält, berechnen. Denn es ist:

$$R=mr+m_1r_1+m_2r_2$$

d. h. das Refraktionsäquivalent des Gemenges $\frac{N-1}{D}P$ ist gleich der Summe der Refraktionsäquivalente der dasselbe bildenden Atome, d. h. es berechnet sich genau wie das Molekulargewicht.

Kennt man demnach die auf $\mu\alpha$ berechneten Refraktionsäquivalente für C, H, O und weis, dass sie für C=5, für H=1.3, für O=3 sind, so lassen sich die Refraktionsäquivalente von Flüssigkeiten $C_nH_mO_x$ gleichfalls leicht berechnen. Beim Alkohol C_2H_6O hat man beispielsweise das Refraktionsäquivalent von:

$$C_2H_6O=2(5.00)+6(1.300)+1(3.00)=20.80,$$

woraus man N nach der Gleichung $N=1+\frac{R}{P+D}$ ableiten kann.

Diese einfache Art der Berechnung, welche die Brechungsindices einer sehr grossen Anzahl von, bald ein-, bald mehratomigen organischen Flüssigkeiten zu berechnen gestattet, lässt sich auf Körper von sehr bedeutender Brechbarkeit nicht weiter anwenden.

Optische Analyse.

Landolt hat gefunden, dass man bei Kenntniss des Refraktionsäquivalents die procentische Zusammensetzung einer aus zwei und selbst drei Elementen bestehenden Flüssigkeit berechnen kann.

Er hat zunächst gefunden, dass der Werth $\frac{n-1}{d}$ constant bleibt, wenn die Temperatur sich erhöht oder vermindert, und n zu gleicher Zeit mit d kleiner wird.

Er hat ferner festgestellt, dass die Beziehung zwischen dem Refraktionsvermögen eines Gemenges und dem seiner Componenten

durch die Formel $\frac{N-1}{D}P=\frac{n-1}{d}p+\frac{n'-1}{d'}p'$ dargestellt wird, wo p und p' die Gewichtsmengen der Componenten in Theilen von P, dem Gewicht des Gemenges ausdrücken; ist der Werth $\frac{N-1}{D}$ eines Gemenges bei einer beliebigen Temperatur bestimmt, und kennt man $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n'-1}{d'}$ so ist es leicht, wenn das Gemenge zwei Flüssigkeiten enthält, die Verhältnisse derselben in Procenten auszudrücken, wenn man P=100 macht. Es lassen sich die drei Gleichungen aufstellen:

$$1)\qquad \frac{100N-1}{D}=\frac{n-1}{d}p+\frac{n'-1}{d'}(100-p)$$

$$2)\qquad p=\frac{100\left(\frac{N-1}{D}-\frac{n'-1}{d'}\right)}{\frac{n-1}{d}-\frac{n'-1}{d'}}$$

$$3)\qquad p'=100-p$$

Zur Verification dieser Methode hat Landolt folgende Beobachtungen angestellt:

Die Refraktionsindices sind bei 20°, in Bezug auf die rothe Wasserstofflinie, bestimmt worden.

Es wurde ein erstes Gemenge gemacht, das enthielt:

Aethylalkohol 51.1
Amylalkohol . . . . . . 48.9.

Dann ein zweites Gemenge, das enthielt:

Aethylalkohol 20.7
Amylalkohol . . . . . . 79.3.

Für den Amylalkohol ist:

$$n=1.4057,\ d=0.8135 \text{ und } \frac{n-1}{d}=0.4987.$$

Für den gewöhnlichen Alkohol:

$$n=1.3606,\ d=0.8011 \text{ und } \frac{n_1-1}{d_1}=0.4501.$$

Für das erste Gemenge war:

$$N=-1.3822,\ D=0\,8065 \text{ und } \frac{N-1}{D}=0.4738.$$

Für das zweite Gemenge war:

$$N = -1.3961,\ D = 0.8104 \text{ und } \frac{N-1}{D} = 0.4887.$$

Aus diesen Zahlen erhält man die Menge des im ersten der beiden Gemenge enthaltenen Amylalkohols nach den Gleichungen:

$$p = \frac{47.38 \quad -45.01}{0.4087 - 0.4501} = 48.8$$

$$p_1 = \frac{48.87 \quad -41.01}{0.4987 - 0.4501} = 79.3$$

Zieht man diese beiden Zahlen von 100 ab, um aus der Differenz die Menge des Aethylalkohols zu finden, so hat man schliesslich:

	1. Gemenge.		2. Gemenge.	
	Zusammensetzung		Zusammensetzung	
	berechnet.	gefunden.	berechnet.	gefunden.
Amylalkohol	48.8	48.9	79.4	79.3
Aethylalkohol . . .	51.2	51.1	20.6	20.7

Diese analytische Methode, die für alle die Fälle ausgezeichnet ist, wo das Gemenge nur zwei Flüssigkeiten enthält, kann auch für den Fall erweitert werden, wo drei Flüssigkeiten vorhanden sind. Man hat dann nur die Refraktionsindices in Bezug auf mehrere Linien auf einmal zu nehmen. Dann sind aber die Beobachtungsfehler beträchtlich und die Resultate hören auf genau zu sein.

Trotz ihrer Beschränktheit kann aber die beschriebene Methode der optischen Analyse ganz beträchtliche Dienste leisten. Will man sich derselben bedienen, so muss man mit grosser Sorgfalt die Brechungsexponenten und das specifische Gewicht einer und derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur bestimmen.

Die Brechungsexponenten und das specifische Gewicht der verschiedenen Flüssigkeiten kann man aber bei verschiedenen Temperaturen nehmen, da der Werth $\frac{n-1}{d}$ constant bleibt.

Landolt hat eine Reihe von Versuchen gemacht, um zu sehen, wie gross der Einfluss der Beobachtungsfehler auf die Resultate der Analysen ist. Er hat bei einem Gemenge von Alkohol und Chloroform, und bei jeder dieser Flüssigkeiten einzeln n und d dreimal bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Er hat auf diese Weise für das Refraktionsäquivalent dieser drei Flüssigkeiten variable, aber ziemlich nahe liegende Zahlen bekommen und 27 Gleichungen aufgestellt.

Die mittlere aus diesen 27 Gleichungen gefundene Alkoholmenge war 13.02; in der That war die vorhandene Menge 13.11. Die grösste Abweichung für den Alkohol war 0.26, die grösste Differenz zwischen den verschiedenen Analysen war 0.32.

Diese analytische Methode giebt um so sicherere Resultate, je verschiedener die Werthe für die Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ für die beiden gemengten Flüssigkeiten sind, sie giebt im allgemeinen Resultate, deren Verschiedenheiten sich erst in dem ersten Decimale finden, eine Genauigkeit, die durch die anderen analytischen Methoden nicht übertroffen wird.

Man hat die optische Analyse zur Untersuchung der Produkte einer fraktionirten Destillation angewandt. Ein Gemenge von 200 Gr. Aethyl- und 200 Gr. Amylalkohol wurde in 7 Portionen aufgefangen.

Die Brechungsindices und die specifischen Gewichte der reinen Flüssigkeiten waren:

	n	d	$\frac{n-1}{d}$
Für den Aethylalkohol	1.3620	0.7975	0.4539
Für den Amylalkohol	1.4076	0.8099	0.5033

Die Produkte der Destillation haben folgende Resultate geliefert: Die Gewichte der einzelnen Fraktionen sind in Hundertsteln der Gesammtmenge ausgsdrückt.

Portion	I.	II	III	IV	V	VI	VII
Siedepunkt	80-90°	90-100°	100-110°	110-120°	120-130°	130-131°	131-132°
Aufgefangene Menge in Hundertsteln.	23,5	22,5	12,5	7,0	9,0	5,5	18
n.	1,3680	1,3712	1,3781	1,3871	1,3983	1,4054	1,4075
d.	0.8003	0,8020	0,7995	0,8109	0,8060	0,8091	0,8094
$\frac{n-1}{d}$	0,4598	0,4628	0,4729	0,4774	0,4942	0,5011	0,5032
Aethylalkohol. . .	88,1	82,0	61,5	52,4	18,4	4,5	0,2
Amylalkohol . . .	11,9	18.0	38,5	47,6	81,6	95,5	99,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Dieses Beispiel zeigt, wie grosse Dienste die optische Analyse bei der Untersuchung der fraktionirten Destillationen leisten kann; sie kann auch zur Bestimmung der Menge dienen, in welchen sich zwei Flüssigkeiten mischen. Schüttelt man z. B. Wasser und Aether und trennt dann die beiden Sshichten, so findet man, dass die obere Schicht 95.19 Theile Aether und 4.1 Theile Wasser enthält, während in der unteren Schicht 8.2 Theile Aether und 91.8 Wasser sind.

Auch zum Studium der Diffusionserscheinungen kann man die optische Analyse verwenden, vielleicht wird man sie auch einmal bei der Untersuchung der Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten nutzbar machen. Ganz bestimmt ist es noch nicht, aber die Untersuchung von Gladstone, in Bezug auf das Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ des gelösten und des festen Steinsalzes, stellen eine bejahende Lösung in Aussicht.

Optische Analyse der Verbindungen.

Die Formel, welche zur Analyse von Gemengen dient, ist in gleicher Weise auf Verbindungen anwendbar, und muss Resultate liefern, die der Wirklichkeit um so näher kommen, je besser das Brechungsvermögen der Elemente bekannt ist. Da die meisten organischen Verbindungen ternäre sind, so hat man die Brechungsindices für die drei Linien des Wasserstoffspectrums, roth α, grün β, violett γ zu bestimmen, dann ergeben sich für C, H und O die folgenden Werthe:

	$\frac{n\alpha-1}{d}$	$\frac{n\beta-1}{d}$	$\frac{n\gamma-1}{d}$
C	0.42205	0.43093	0.43738
H	0.30160	1.31610	1.31930
O	0.17280	0.17596	0.17703

Mit Hülfe dieser 9 Constanten und der Brechungsindices $N\alpha$, $N\beta$ und $N\gamma$ eines aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Körpers, dessen specifisches Gewicht D als bekannt vorausgesetzt wird, kann man die centesimale Zusammensetzung dieses Körpers berechnen.

Um die Art und Weise dieser Berechnung verständlich zu machen, nehmen wir zunächst:

$$100\frac{N\alpha-1}{D}=A;\quad 100\frac{N\beta-1}{D}=B;\quad 100\frac{N\gamma-1}{D}=C;$$

es sei weiter x die Kohlenstoff-, y die Wasserstoff- und z die Sauerstoffmenge in Hundertsteln ausgedrückt. Wir haben dann:

$$0.42205\ x+1.30160\ y+0.17280\ z=A$$
$$0.43093\ x+1.31610\ y+0.17596\ z=B$$
$$0.43738\ x+1.31930\ y+0.17703\ z=C$$

Aus diesen Gleichungen kann man die Werthe der drei Unbekannten berechnen.

Die folgenden Beispiele zeigen den Grad der Genauigkeit dieser analytischen Methode.

Aethylalkohol = C_2H_6O; d=0.8011, $n\alpha$=1.36054, $n\beta$=1.36665 und $n\gamma$=1.36997; daraus: A=45.005; B=45.768; C=46 183; aus diesen Zahlen berechnet man die Zusammensetzung des Alkohols in Hundertsteln:

	Wahre Zusammensetzung.	Gefundene Zusammensetzung.
C	52.2	51.9
H	13.0	12.9
O	34.8	36.2
	100.0	101.0

Amylalkohol=$C_5H_{12}O$; d=0.8135; $n\alpha$=1.40573; $n\beta$=1.41278; $n\gamma$=1.41689; daraus: A=49.874; B=50.741; C=51.246; hieraus die Zusammensetzung in Hunderttheilen:

	Wahre Zusammensetzung.	Gefundene Zusammensetzung.
C	68.2	68.0
H	13.6	13.3
O	18.2	21.9
	100.0	103.2

Wie man sieht, sind die Zahlen, die auf den Kohlenstoff und Wasserstoff Bezug haben, ziemlich genau; die Unterschiede sind nur beim Sauerstoff ziemlich gross, weil das Refraktionsvermögen dieses Elementes nicht gut bekannt ist.

Da die Formel $\frac{N-1}{D}P=\frac{n-1}{d}p+\frac{N_1-1}{d_1}p_1\ldots\ldots$ nur eine Interpolationsformel ist, so lässt sie sich nur bei Körpern von geringer Brechbarkeit anwenden.

Hätte man nur binäre Verbindungen zu analysiren, so könnte man zu Resultaten gelangen, wenn man auch nur den Brechungsexponenten der Verbindung und denjenigen jedes einzelnen Elementes für einen einzigen Streifen kennt. Beim Wasser H_2O erhält man nur approximative Resultate, die das Brechungsvermögen des Sauerstoffs $\frac{n-1}{d}$ nur ungenau bekannt ist.

Folgendes ist die Gleichung, welche zu diesen Resultaten führt:

$$1.30160x+0.17280(100-x)=33.111$$

wo x die Menge Wasserstoff ist. Man findet hierbei für x den Werth von 14 pCt. anstatt 11.11, wie es in der That der Fall ist.

Bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen erhält man Zahlen, die sich der Wahrheit mehr nähern.

So hat man für das Amylen: $D=0.6733$; $N\alpha=1.37061$ und $\frac{N\alpha-1}{D}=0.55044$. Bestimmt man H durch die Gleichung:

$$1.30160x+0.42205(100-x)=55.044$$

so findet man:

	Wahre Zusammensetzung.	Gefundene Zusammensetzung.
C	85.7	85.4
H	14.3	14.6

Die Möglichkeit, die optische Analyse auf Verbindungen anzuwenden, giebt um so genauere Resultate, je besser das Brechungsvermögen eines Elementes bekannt ist. Da man das Brechungsvermögen vieler Elemente nur annähernd kennt, ist es verständlich, dass diese analytische Methode einstweilen nur theoretischen Werth hat. Ausser dem Umstande, dass sie eines Tages praktisch verwendbar gemacht werden kann, zeigt ihre theoretische Möglichkeit, Beziehungen von hoher Wichtigkeit zwischen dem Brechungsvermögen und der Zusammensetzung der Körper.

Ueber

Synthese und ihre Entwickelung

auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Die chemische Wissenschaft der Neuzeit arbeitet nach zwei sich gegenseitig ergänzenden Richtungen. Sie zerlegt auf dem Wege der Analyse eine zusammengesetze Verbindung in ihre Elemente, und findet die befriedigendste Bestätigung für die Richtigkeit der Analyse, wenn es ihr gelingt, auf dem Wege der Synthese aus den Elementen Körper zurückzubilden, welche in jeder Beziehung mit den ursprünglich analysirten identisch sind.

In der ersten Periode der chemischen Wissenschaft, in der Zeit, wo man dieselbe auch noch passend mit dem Namen Scheidekunst bezeichnen zu dürfen glaubte, bildete sich, wie leicht verständlich, hauptsächlich der analytische Theil aus. — Die Natur bietet ihre Produkte meist in zusammengesetzter Form, und die nächste Aufgabe, die man Behufs der letzteren lösen musste war die, dieselben so lange zu zerlegen, bis man schliesslich auf Körper kam, aus welchen man immer nur ein und dieselbe Art von Stoff dazustellen vermochte, auf die Elemente.

Zum Beweise, dass man in der That früher auf die analytischen Bestrebungen das Hauptgewicht legte, sollen uns die Worte Lavoisiers dienen, in welchen er die Aufgabe der Chemie erklärt. Er sagt: „Die Chemie bezweckt bei den Versuchen, welche sie mit den verschiedenen Naturkörpern anstellt, diese zu zerlegen, um sich in den Stand zu setzen, die verschiedenen in Verbindung eintretenden Substanzen einzeln zu untersuchen....; sie geht also ihrem Ziel und ihrer Vollkommenheit durch Theilung, weitere Theilung und nochmalige Theilung entgegen.

Fragen wir uns, warum man in der damaligen Zeit so wenig Gewicht auf die Synthese legte, so möchte die Beantwortung dieser Frage wohl in dem Umstande liegen, dass man sich damals mit Vorliebe mit mineralischen Verbindungen beschäftigte, deren Synthese unmittelbar nach gelungener Analyse ausführbar wurde, und dabei mit so geringen Schwierigkeiten verbunden war, dass man sie in ihrer Wichtigkeit übersah.

Anders wurde dieses, als man zu dem Studium der, der organischen Natur entstammenden Produkte überging. Der feste Kohlenstoff und drei Gase, davon zwei der Wasserstoff und der Sauerstoff, Bestandtheile des Wassers, eines, der Stickstoff, Bestandtheil der Luft, sind die Bausteine, aus welchen die lebende Natur Tausende und aber Tausende von Verbindungen konstruirt. Da diese nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen bestehen können, auch durch viele Reagentien eingehend verändert werden, waren die Schwierigkeiten, die sich dem Studium derselben entgegenstellten so gross, dass man von der Synthese einer natürlich vorkommenden Verbindung vollständig Abstand nehmen zu müssen glaubte, indem man zur Erklärung der Bildung der von der organischen Natur gelieferten Produkte einen Factor hinzu zu ziehen für nöthig hielt, über welchen der Chemiker in seinem Laboratorium nicht verfügt. Diesen Factor bezeichnete man als Lebenskraft.

Wie man diese Lebenskraft auffasste, wird uns durch einige hierauf bezügliche Aeusserungen berühmter Gelehrter klar werden, denen wir hier einen Platz gönnen wollen.

„In ganz gleicher Weise“, sagt Liebig in der ersten Auflage seiner chemischen Briefe, „in ganz gleicher Weise wie die Wärme bei den anorganischen Verbindungen, ist Wärme, Licht und vorzüglich die Lebenskraft die bedingende Ursache der inneren Form und der Eigenschaften der in den Organismen erzeugten Verbindungen. Sie bestimmt die Anzahl der Atome die sich vereinigten und die Art und Weise ihrer Lagerung ....

Ein Zuckertheilchen können wir aus seinen Elementen nicht zusammensetzen, weil in ihrem Zusammentreten in der dem Zucker eigenthümlichen Form die Lebenskraft mitwirkte, die unserem Willen nicht in gleicher Weise wie Wasser, Licht, Schwerkraft etc. zu Gebote steht ......

Aus Holz und Amylum können wir Zucker, aus Zucker Oxalsäure, Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Alkohol, Aldehyd, wie

wohl keine einzige dieser Verbindungen aus ihren Elementen hervorbringen."

Gerhardt sagt in seinem „Précis de Chimie organique": „Die Bildung der organischen Körper im Schoosse der lebenden Organismen beruht auf der mysteriösen Wirkung der Lebenskraft, einer Kraft, entgegengesetzt und in fortwährendem Kampfe mit denen, welche wir als die Ursache der gewöhnlichen chemischen Phänomene zu betrachten gewohnt sind."

An einer andern Stelle sagt er: „Ich werde beweisen, dass die Chemie das Entgegengesetzte von der Natur thut, dass nur die Lebenskraft auf synthetischem Wege verfährt, indem sie das durch die chemischen Kräfte niedergerissene Gebäude wieder aufbaut."

Berzelius definirte die organische Chemie als die Chemie der Pflanzen- und Thierkörper oder der Körper, die unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden und der Substanzen, welche aus jenen durch chemische Umwandelung erhalten werden.

„In der lebenden Natur," sagt er, „scheinen die Elemente ganz anderen Gesetzen zu gehorchen, als in der unorganischen. Die Produkte, welche der gegenseitigen Einwirkung dieser Elemente ihre Entstehung verdanken, sind desshalb auch von denen, welche uns die unorganische Natur bietet, verschieden; könnte man je dazu kommen diese Verschiedenheit herauszufinden, so hätte man damit den Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie.

Diese Theorie ist aber so verborgen, dass wir wenigstens in der Gegenwart keine Hoffnung haben sie zu entdecken".

Diese Aeusserungen werden zu dem Verständniss der Thatsache ausreichen, dass das Gebiet der organischen Chemie von dem der unorganischen Chemie durch eine, scheinbar unübersteigbare, Scheidewand getrennt war.

Diese Scheidewand musste fallen, sobald es gelang, aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff direkt, ohne Mithülfe des Lebensprocesses, Verbindungen herzustellen, die dem Gebiete der sogenannten organischen Chemie angehören, und das ist der synthetischen Chemie gelungen, welche uns eine grosse Wissenschaft wiedergegeben hat, die auf jedem ihrer Gebiete durch dieselben unabänderlichen Gesetze regiert wird.

Es ist jetzt unsere Aufgabe, die synthetische Chemie in ihren Entwickelung auf dem Gebiete der organischen Chemie zu verfolgen; zu diesem Zwecke müssen wir zunächst die letztere in ihrer Entwickelung betrachten. Hierbei wird uns verständlich werden, dass

die synthetischen Bestrebungen erst in der Neuzeit erfolgreich sein konnten, ebenso aber auch, dass die ganze organische Chemie sich immer mehr zur synthetischen ausbildete, welche letztere schliesslich eine naturgemässe Folge der wissenschaftlichen Forschungen wurde.

Die ersten Experimente mit organischen Körpern stellte man gegen Ende des 17. und Anfang des 18. Jahrhunderts an. Man destillirte dieselben trocken und fand, dass alle vegetabilischen Substanzen „Wasser, Phflegma, Oel und Erde," alle animalischen, ausser diesen, noch „flüchtiges Alkali" lieferten.

Den einzigen Nutzen, welche diese Wissenschaft aus diesen Versuchen zog, war der, dass durch dieselben gewisse allgemeine Anschauungen gewonnen wurden.

Ein grosser Schritt weiter wurde durch die Entdeckungen Lavoisiers und seiner Zeitgenossen gethan. In diese Periode fällt die Entdeckung der Gase, die wahre Verbrennungstheorie, die Erkenntniss der Mischungsgewichte und die der Unveränderlichkeit der Elemente in der unendlichen Reihe der von ihnen gebildeten Verbindungen.

Das unmittelbare Resultat dieser Forschungen war die Synthese der mineralischen Körper.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie war dieselbe schon deshalb unmöglich, da die Mittel zu einer genauen Analyse fehlten. Dennoch beschäftigte man sich mit den Produkten der organischen Natur und fand z. B. die Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Gallussäure, Benzoesäure, den Harnstoff, Rohrzucker und Milchzucker etc.

Da, wie schon bemerkt, zu jener Zeit durch Analyse die Individualität der einzelnen Verbindungen festzustellen nicht möglich war, kann es uns nicht Wunder nehmen, dass neben den erwähnten, wirklich charakteristischen Verbindungen, eine grosse Zahl anderer figurirten, welche sich durch spätere Forschungen als Phantome herausstellten.

In der folgenden Periode, stellte man die organisch-chemischen Forschungen hauptsächlich in zwei Richtungen an.

Einestheils versuchte man, gewisse vegetabilische oder animale Stoffe in eine Reihe von typischen Verbindungen von ausgesprochenem chemischem und physikalischem Charakter zu zerlegen, andererseits suchte man nach Methoden, die Zusammensetzung und Formeln der isolirten Verbindungen festzustellen.

Ein Muster der ersteren Art sind die klassischen Untersuchungen von Chevreuil: „Ueber die fetten Körper animalen Ursprunges.“ Durch die in letzterer Richtung angestellten Versuche bildete sich zunächst die Elementaranalyse aus.

Um bei derselben zu befriedigenden Resultaten zu gelangen, waren grosse Schwierigkeiten zu überwinden, da drei der Hauptbestandtheile der organischen Körper Gase, und alle ihre binären Verbindungen ebenfalls flüchtig oder Gase sind. Schliesslich kam man dazu den Kohlenstoff und Wasserstoff in vollständig oxydirte Verbindungen umzuwandeln, welche man wog und den Stickstoff volumetrisch oder als Ammoniak zu bestimmen. An der Ausbildung der Elementaranalyse haben die Koryphäen der Wissenschaft, Gay-Lussac, Thenard, Berzelius, Liebig, Wöhler, Will und Varrentrapp und andere, dreissig Jahre gearbeitet. Dank ihren Bemühungen sind die Methoden so einfach und präcise geworden, dass jede bis heute vorgeschlagene Verbesserung diesen Namen kaum verdienen möchte.

Sehr bald darauf wurde man sich klar, dass neben der Elementaranalyse auch noch die Bestimmung des Aequivalents und des Molekulargewichtes zur Charakterisirung einer Verbindung nöthig sei, und schlugen Berzelius, Gay-Lussac und Dumas hierzu passende Methoden vor, die beiden letzteren unter Zugrundelegung des spec. Gewichte der Körper im Dampfzustande.

Durch die Ausbildung der erwähnten Methoden und ihre jedesmalige Anwendung auf den speciellen Fall kam man, besonders seit 1830, zu immer wichtigeren Resultaten; man erhielt eine Menge organischer Verbindungen, die man nach jeder Richtung untersuchte. Man entdeckte den alkalischen Charakter gewisser Verbindungen, den sauren der Fettsäuren, zog Analogien zwischen den Functionen gewisser organischer Körper und den mineralischen, und fand zugleich in den neutralen Körpern, den Aethern, flüchtigen Oelen, Kohlenwasserstoffen, Farbstoffen, Zuckern, Verbindungen, die mit den mineralischen nicht ganz leicht in Beziehung zu bringen waren.

In diese Periode fällt auch die Entwickelung des für die Synthese besonders wichtigen Begriff der Isomerie, welche von Berzelius bei Gelegenheit der Entdeckung von der Verschiedenheit der Salze der Trauben- und Weinsäure definirt, und durch das vergleichende Studium der Terpentinölgruppe, der Stärke, Cellulose des Dextrins und anderer Körper präcisirt wurde.

Alle in diese Zeit fallenden Arbeiten waren die unumgängliche Grundlage für den Erfolg späterer synthetischer Arbeiten, aber auch

nicht mehr. Sie gaben zwar die Möglichkeit an die Hand, die Analyse einer organischen Substanz in jeder Richtung auszuführen, verweigerten aber irgend welchen Aufschluss über die Natur der Kräfte, welche die Elemente in den organischen Körpern zusammenhalten.

Allein es wurden auch eine Reihe anderer Arbeiten ausgeführt, die nicht den Zweck hatten, jede Verbindung direkt in ihre Elemente zu spalten, sondern vielmehr danach strebten, die Reduktion der natürlichen organischen Verbindungen in der Weise vorzunehmen, dass sie einfachere, stabilere Produkte lieferten, welche letzere dann weiter vereinfacht wurden, und auf diesem Wege so langsam als möglich bis zu den Elementen fortzufahren.

Die Annalen der Wissenschaft weisen eine grosse Anzahl von in diesem Sinne ausgeführten Arbeiten auf. Wir erwähnen z. B. die Untersuchung von Liebig und Wöhler über die successiven Umsetzungen der Harnsäure, über das Amygdalin, die Untersuchung von Liebig über das Kreatin, die Erforschung der Derivate des Indigos von Hofmann, die Arbeiten von Piria über das Salicin, die von Fremy über die Fettstoffe des Gehirns, die Abhandlungen über die Säuren der Gallen von Strecker.

Neben den grossen Vortheilen, welche diese klassischen Untersuchungen für die Kenntniss des einzelnen, erforschten Stoffes darboten, kam noch der ebenso bedeutende, dass man durch Vergleichung der Resultate einen Einblick in die allgemeinen Gesetze der Einwirkung von Agentien und chemischen Kräften auf die organischen Körper erhielt. Man lernte hierdurch die erfolgreiche Benutzung der Wärme und Elektricität, fand die allgemeinen Gesetze der Oxydation, beschäftigte sich mit den Wirkungen der sogenannten katalytischen Kräfte, erkannte die Gesetze der Substitution und anderes. Durch Generalisation der an einzelnen Körpern studirten Gesetze kam man darauf, die Körper nach ihren chemischen Funktionen zu gruppiren und Beziehungen von äusserst allgemeinen Charakter festzustellen. Hier war es besonders Gerhardt, welcher die Theorie der symbolischen Radikale, die Substitutionstheorie und die der Homologie zu der nach ihm benannten Typentheorie vereinigte.

Es möchte vielleicht scheinen, dass die erwähnten Thatsachen eher der allgemeinen Geschichte der organischen Chemie, als derjenigen der synthetischen angehören. Und doch konnte ihre Aufführung auch bei letzterer nicht umgangen werden.

Um die Bildung einer natürlich vorkommenden Verbindung in

Angriff zu nehmen, muss man ein Gebäude aufführen, welches auf der Bildung künstlicher Produkte gegründet ist.

Die Untersuchung der letzteren führt zur Erkenntniss der allgemeinen Gesetze der Zusammensetzung der natürlichen Verbindungen und legt den Weg offen, der zu betreten ist, wenn man bei ihrem Studium, sei es synthetisch, sei es analytisch, einige Hoffnung auf Erfolg haben will.

Die erste Synthese datirt in das Jahr 1828 zurück, zu welcher Zeit es Wöhler gelang, den Harnstoff, ein Excret des thierischen Organismus künstlich aus seinen Elementen darzustellen. Zwischen dieser und der nächsten Synthese, der der Trichloressigsäure resp. Essigsäure, welche Kolbe im Jahre 1845 ausführte, liegt ein Intervall von 17 Jahren und auch letzterer Arbeit folgte geraume Zeit hindurch keine ähnliche.

Die Gründe warum man diesen beiden Arbeiten, die für uns heute von so hohem Interesse sind, zu ihrer Zeit nicht die gebührende Anerkennung zollte, möchten gerade in der Natur der synthetisirten Verbindungen liegen.

Eine Synthese ist nur dann von Fruchtbarkeit, wenn sie auf der Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes beruht. Dieses ging aber sowohl dem Harnstoff als der Essigsäure ab.

Erstere Verbindung gehört in die Reihe der Cyanverbindungen eine Reihe von Körpern, welche fast dieselben Beziehungen zur Mineralchemie wie zur organischen hat, sie war weder der Ausgangspunkt für eine allgemeine Methode, noch die Ursache der Reproduktion eines anderen, natürlich vorkommenden Princips.

Dasselbe lässt sich von der Essigsäure sagen, welche lange Zeit hindurch nach dem Ausdrucke von Dumas ein „vereinzeltes Wesen in der Reihe der organischen Verbindungen“ war.

Wenn auch die beiden erwähnten totalen Synthesen in ihrer Zeit ohne weiteres Beispiel dastehen, brachte doch eine grosse Anzahl partieller Synthesen die synthetische Chemie um einen grossen Schritt vorwärts.

Wir erwähnen hier nur nur die Arbeiten von Piria, über die Bildung des Salicylaldehyds bei Oxydation des Salicins, die künstliche Darstellung des Allantoïns, einer im Amnyoswasser der Kuh vorkommenden Flüssigkeit, welches Liebig und Wöhler auch durch Oxydation der Harnsäure erhielten. Die Darstellung der im Delphinöl und der Baldrianwurzel vorkommenden Baldriansäure durch Oxydation des Amylalkohols. oder von Proteïnstoffen von Dumas und

Stas, die Auffindung der Milch- und Buttersäure unter den Gährungsprodukten des Zuckers, die Strecker'schen Arbeiten über das Xanthin, eines in den Harnsteinen vorkommenden Körpers durch Oxydation des Guanins und Sarcins, die Untersuchung von Dessaignes über die Bildung der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure aus Benzoësäure und Glycocoll; die Synthese des in der Galle vorkommenden Taurins vermittelst Schwefelsäure, ölbildenden Gas und Ammoniak (Strecker); die künstliche Bildung des Senföls aus einem Derivat des Glycerins und Rhodankalium, die Synthese der neutralen Fettkörper aus Glycerin und Fettsäuren.

Die erwähnten partiellen Synthesen münden in die totalen, denn die Synthese complicirterer, organischer Körper mittelst einfacherer reducirt die Aufgabe auf die Bildung einer beschränkten Anzahl einfacherer, fundamentaler Verbindungen, auf deren Synthese man sich verlegen musste.

Wie schon erwähnt, gelang es Wöhler im Jahre 1828, den Harnstoff aus seinen Elementen darzustellen. Der Harnstoff hat, ohne die Merkmale der Cyanate zu besitzen, die Zusammensetzung des Ammoniumcyanats. Wöhler hat gezeigt, dass, wenn man eine Lösung von Ammoniumsulfat mit Kaliumcyanat kocht, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, beim Verdampfen des letzteren Harnstoff auskrystallisirt; es bildet sich in diesem Falle offenbar Ammoniumcyanat, dass sich dann in sein Isomer, den Harnstoff, umwandelt.

$$2\left[\left.\begin{matrix}(CO)''\\ K\end{matrix}\right\} N\right] + \left.\begin{matrix}SO_2''\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\} O_2 = 2\left[\left.\begin{matrix}(CO)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2\right] + \left.\begin{matrix}SO_2''\\ K_2\end{matrix}\right\} O_2$$

Kalium-cyanat. Ammonium-sulfat. Harnstoff. Kalium-sulfat.

Später, 1845, machte Kolbe einen Versuch, der schöne synthetische Resultate ergab. Durch Einwirkung von trocknem Chlor auf Schwefelkohlenstoff ersetzte er in letzterer Verbindung den Schwefel durch Chlor und stellte auf diese Weise Kohlenstoffperchlorid dar.

$$CS_2 + 4Cl_2 = CCl_4 + 2SCl_2$$

Schwefel-kohlenstoff. Chlor. Kohlenstoff-perchlorid. Chlor-schwefel.

Im Laufe desselben Jahres stellte Kolbe auch die Trichoressigsäure dar, indem er gleichzeitig Chlor und Wasser auf Kohlenstoffprotochlorid C_2Cl_4 einwirken liess.

Diese Reaktion geht in zwei Phasen vor sich; zunächst verwandelt sich das Kohlenstoffprotochorid in Sesquichlorid und dann geht letzterer Körper in Chlorwasserstoffsäure und Trichloressigsäure über.

$$C_2Cl_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = C_2Cl_6$$

Kohlenstoff-protochlorid. Chlor. Kohlenstoff-sesquichlorid.

$$C_2Cl_6 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Kohlenstoff-sesquichlorid. Wasser. Trichlor-essigsäure. Chlor-wasserstoff.

Da sich das Kohlenstoffperchlorid CCl_4 wenn man seine Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr leitet, in Protochlorid C_2Cl_4 verwandelt:

$$2CCl_4 = Cl_4 + C_2Cl_4$$

Kohlenstoff-perchlorid. Chlor. Kohlenstoff-protochlorid.

so ist die totale Synthese der Trichloressigsäure eine vollendete Thatsache.

Noch im Jahre 1845 entdeckte Melsens, dass nascirender Wasserstoff, der sich mit Hülfe von Natrium entwickelt, die Eigenschaft besitzt, in chlorhaltigen, organischen Substanzen an Stelle des Chlors zu treten (eine Erscheinung, die er inverse Substitution nannte), und gelang es ihm, auf diese Weise die Trichloressigsäure in Essigsäure zu verwandeln.

$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Trichlor-essigsäure. Wasser-stoff. Chlor-wasserstoff. Essigsäure.

Etwa um dieselbe Zeit liess Kolbe weiter Schwefelkohlenstoff nicht auf trockenes, sondern auf feuchtes Chlor einwirken und erhielt die Verbindung CCl_4SO_2; das Trichlormethylsulfurochlorid. Dieser Körper tauscht unter dem Einflusse von Kaliumhydrat sein Chlor gegen Hydroxyl OH um und liefert die trichlormethylschwefelige Säure CCl_3HSO_3. Behandelt man weiter diese letztere Säure mit nascirendem Wassserstoff, welchen man mit Hülfe der galvanischen Säule erzeugt, so entstehen aus demselben die bichlormethylschwefelige Säure $CCl_2H_2SO_3$, die chlormethylschwefelige Säure $CClH_3SO_3$ und schliesslich die methylschwefelige Säure CH_4SO_3.

Gegen Ende des Jahres 1845 konnte man demnach schon durch totale Synthese erhalten: die Chlorkohlenstoffe, die Essigsäure und die erwähnten, schwefelhaltigen Säuren.

Mit der Essigsäure konnte man dann weiter, durch Destillation des Natriumacetats mit Natronkalk das Sumpfgas darstellen. Diese Synthese war aber immerhin noch sehr indirekt.

Im Jahre 1846 stellte Melsens aus dem Kohlenstoffperchlorid durch inverse Substitution das Sumpfgas dar:

$$\underset{\text{Kohlenstoff-perchlorid.}}{CCl_4} + \underset{\text{Wasser-stoff.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Chlor-wasserstoff,}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Sumpf-gas.}}{CH_4}$$

Von 1846 bis 1850 machte die Synthese keine Fortschritte. Durch eine Reihe von Versuchen, die er 1850 begann und 1851 beendete, stellte Frankland aus den entsprechenden Alkoholen das Methyl $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$ und das Aethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ dar. Er liess zu diesem Zweck Zink auf die Jodwasserstoffäther dieser Alkohole einwirken. Die Reaktion geht in zwei Phasen vor sich. Zuerst bildet sich Zinkjodid und die Zinkverbindung des Aethyls und des Methyls, in der zweiten Phase wirkt die Organometallverbindung auf ein zweites Molekül Jodwasserstoffäther ein, indem der Kohlenwasserstoff entsteht.

$$1)\quad \underset{\text{Jod-methyl.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Zink.}}{2Zn''} = \underset{\text{Zink-jodid.}}{ZnJ_2} + \underset{\text{Zink-methyl.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.}$$

$$2)\quad \underset{\text{Zink-methyl.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Jod-methyl.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Zink-jodid.}}{Zn''J_2} + \underset{\text{Methyl.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}\right)}$$

Zur Zeit ihrer Entdeckung sah man diese Thatsache nicht als eine Synthese an. Man theilte den entdeckten Kohlenwasserstoffen nur die Hälfte der Formeln zu, durch welche wir sie heute darstellen und war der Meinung, die im Jodmethyl und Jodäthyl vorkommenden Radikale CH_3 und C_2H_5 isolirt zu haben.

Gerhardt wiess zwar alsbald noch, dass es nöthig sei, diese Formeln zu verdoppeln, aber er betrachtete die Körper nichtsdestoweniger als Analogen des Wasserstoffs, indem er annahm, dass ihr Molekül zweimal das Radikal in einem Zustande gewisser gegenseitiger Abhängigkeit enthalte.

Hieraus folgte, dass Gerhardt und die anderen Chemiker der damaligen Zeit, die von Frankland gemachte Entdeckung als ein Analogon der Reaktionen betrachteten, nach welchen sich die zusammengesetzten Aether bilden.

Diese Ansicht behielt man bis zum Jahre 1864, wo es Schorlemmer gelang, durch Einwirkung von Chlor auf freies Methyl in letzterem ein Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen und dasselbe auf diese Weise in Aethylchlorid zu verwandeln, aus dem man dann gewöhnlichen Alkohol darstellen konnte.

$$\underset{\text{Methyl.}}{C_2H_6} + \underset{\text{Chlor.}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl} + \underset{\text{Aethylchlorid.}}{C_2H_5Cl}$$

Vom Methyl ausgehend, das man aus dem Holzgeist CH_4O darstellt, erhält man demnach, durch Synthese, den Alkohol C_2H_6O.

Die Frankland'sche Reaktion ist hauptsächlich wegen ihrer Allgemeinheit von grosser Wichtigkeit; Frankland hat nämlich nicht bloss das Methyl und Aethyl nach den beschriebenen Reaktionen dargestellt, sondern auch die Radikale der anderen Alkohole und Schorlemmer seinerseits hat nachgewiesen, dass auch alle anderen Radikale sich wie das Methyl verhalten.

Wie man sieht, kann man, ausgehend vom Methylalkohol zum Aethylalkohol gelangen; aus letzterem lässt sich Aethyl C_4H_{10} darstellen, mit dessen Hülfe man zum Butylalkohol $C_4H_{10}O$ gelangt; aus dem Butylalkohol bereitet man das Butyl C_8H_{18}, aus diesem den Octylalkohol $C_8H_{18}O$ etc.

Bei dieser Art der Einwirkung steigt man in der homologen Reihe aufwärts, ohne jedoch alle Glieder zu berühren.

Die Alkohole, wie sie in der Reihe nach einander folgen, haben die Formeln CH_4O, C_2H_6O, C_3H_8O, $C_4H_{10}O$, $C_5H_{12}O$, $C_6H_{14}O$, $C_7H_{16}O$, $C_8H_{18}O$ etc. $C_nH_{2n+2}O$; die bis dahin synthetisch darstellbaren waren der gewöhnliche Aethylalkohol C_2H_6O, der Butylalkohol $C_4H_{10}O$, der Octylalkohol $C_8H_{18}O$; es bleiben noch die intermediären Alkohole C_3H_8O, $C_5H_{12}O$, $C_6H_{14}O$ und $C_7H_{16}O$, die man nicht darstellen konnte. Da vervollständigte Wurtz im Jahre 1855 die Entdeckung von Frankland, obwohl man damals von ihrem synthetischen Werthe noch keinen Begriff hatte, indem er die ganze Reihe der analogen Kohlenwasserstoffe darstellte. Hierdurch wurde die erwähnte Methode zu einer allgemeinen synthetischen. Er nannte die intermediären Kohlenwasserstoffe gemischte Radikale und stellte sie dar, indem er Natrium auf

das Gemenge des Jodids eines Alkoholradikals mit dem Jodid eines anderen Alkoholradikals einwirken liess.

Auf diese Weise erhielt er z. B. das Methyläthyl $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\} = C_3H_8$, welches zwischen dem Methyl C_2H_6 und dem Aethyl C_4H_{10} steht.

$$\underset{\text{Natrium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Jodäthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Jodmethyl.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Methyläthyl.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Natriumjodid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}\right)}$$

Unter der Voraussetzung, dass man das Methylchlorid hat, kann man somit die homologen Kohlenwasserstoffe C_2H_6, $C_3H_8 \ldots C_nH_{2n+2}$ darstellen, und mit Hülfe dieser zu den entsprechenden Alkoholen C_2O_6O, $C_3H_8O \ldots C_nH_{2n+2}$ gelangen. Die Synthese des Chlormethyls lässt, wie man sieht, alle erwähnten Synthesen als totale Synthesen erscheinen.

Man weis schon lange, dass das Sumpfgas ein Atom Wasserstoff gegen Chlor austauscht. Es bildet sich die Verbindung CH_3Cl, die identisch oder isomer mit dem Methylchlorid ist. Konnte man beweisen, dass diese beiden Körper identisch sind, oder wenigstens dass sie unter dem Einflusse energisch wirkender Mittel dieselben Zersetzungsprodukte liefern, so stellten sich damit die Reihen der erwähnten Synthesen als totale Synthesen heraus. Berthelot hat diesen Beweis geliefert. Im Jahre 1858 hat er das einmal gechlorte Sumpfgas mit Silberacetat in Methylacetat umgewandelt, und das so erhaltene Acetat verseift; derselben Methode hat sich später Schorlemmer bedient, um das Methyl in Aethylalkohol umzuwandeln.

$$\underset{\text{Gechlortes Sumpfgas.}}{CH_3Cl} + \underset{\text{Silberacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Silberchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Methylacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Methylacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Bedenken wir, dass jedem Alkohol eine Säure entspricht, die sich von demselben durch Substitution von O für H_2 ableiten lässt, ferner ein Aldehyd, der durch Entziehung von H_2 daraus entsteht, bedenken wir ferner, dass man aus einem Alkohol eine ganze Reihe von Verbindungen, wie einfache und zusammengesetzte Aether, eigentliche Aether etc. darstellen kann, so werden wir uns überzeugen,

dass uns die erwähnte Methode die Mittel an die Hand giebt, die Synthese einer sehr beträchtlichen Zahl von Körpern der Fettreihe auszuführen.

In neuster Zeit hat man diese Methode auch auf die aromatische Reihe ausgedehnt.

Im Laufe der Jahre 1864 und 1865 haben Fittig und Tollens die schon bekannten Homologen des Benzols, das Toluol C_7H_8, Xylol C_8H_{10} etc. auf synthetischem Wege erhalten. Sie haben nebenbei noch neue Kohlenwasserstoffe der erwähnten Reihe dargestellt, von denen einer dem Xylol isomer ist. Die von diesen Chemikern eingehaltene Methode ist dieselbe, nach welcher Wurtz die gemischten Radikale dargestellt hat.

Sie besteht darin, gebromtes Benzol oder gebromtes Toluol in Gegenwart von Natrium auf Jodmethyl, Jodäthyl oder Jodamyl einwirken zu lassen. Das Natrium bemächtigt sich des Broms und des Jods, und die beiden Reste vereinigen sich zu dem neuen Kohlenwasserstoff.

$$\underset{\text{Gebromtes Benzol.}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Jodmethyl.}}{CH_3J} + \underset{\text{Natrium.}}{Na_2} = \underset{\text{Natriumbromid.}}{2NaBr} + \underset{\text{Toluol.}}{C_7H_8}$$

Fittig und Tollens haben beobachtet, dass es nicht gleichgültig ist, ob man Aethylbromid auf Monobrombenzol oder Methylbromid auf Monobromtoluol einwirken lässt; in diesen beiden Fällen bilden sich Verbindungen, die isomer und nicht identisch sind.

Die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe haben in der aromatischen Reihe dieselben Funktionen wie das Sumpfgas und seine Homologen in der Fettreihe. Dieselben Mittel, welche letztere in die entsprechenden Alkohole überzuführen vermögen, gestatten auch mit Hülfe der ersteren die wahren aromatischen Alkohole darzustellen.

Beim Toluol ist der Versuch von Cannizzaro gemacht worden, welcher Chemiker dasselbe in Benzylalkohol umgewandelt hat. Er hat zunächst durch Einwirkung von Chlor das Toluol in Monochlortoluol verwandelt, letzteres mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung gekocht, und das gebildete Benzylacetat verseift.

1) $$\underset{\text{Toluol.}}{C_7H_8} + \underset{\text{Chlor.}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlortoluol.}}{C_7H_7Cl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl}$$

2) $$\underset{\text{Chlortoluol.}}{C_7H_7Cl} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Benzylacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O}$$

3) $$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzyl-acetat. — Kalium-hydrat. — Kalium-acetat. — Benzyl-alkohol.

Alle diese Synthesen sind totale, denn sie haben insgesammt das Benzol zum Ausgangspunkt, und Berthelot hat 1858 die Beobachtung gemacht, dass dieser Kohlenwasserstoff sich neben Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen bildet, wenn man einen Strom von Alkohol- oder Essigsäuredämpfen durch ein rothglühendes Porzellanrohr leitet. Da sich die letzteren Körper durch totale Synthese erhalten lassen, so kann man weiter auch annehmen, dass das Benzol und seine Derivate auf dem Wege der totalen Synthese darstellbar sind.

Im Jahre 1868 gelang es Berthelot das Sumpfgas und einige andere complicirtere Kohlenwasserstoffe synthetisch darzustellen. Seine Methode wird von später aufgefundenen an Eleganz übertroffen, hatte aber, obgleich das Sumpfgas schon früher aus Chlorkohlenstoff erhalten worden war, das Verdienst der Neuheit. Berthelot stellte diese Synthese auf drei verschiedenen Wegen an.

1) Er erhitzte Ballons, die kaustisches Kaliumhydrat und Kohlenoxyd enthielten, mehrere Tage auf 100°. Die beiden Körper verbanden sich unter Bildung von Kaliumformiat, aus dem man die Ameisensäure darstellen konnte.

$$CO + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O$$

Kohlen-oxyd. — Kalium-hydrat. — Kalium-formiat.

Leitet man dampfförmige Ameisensäure durch ein rothglühendes Rohr, so hat eine sehr complicirte Reaktion statt, bei der auch Sumpfgas und Aethylen entstehen.

Durch anhaltendes Schütteln von Aethylen mit Schwefelsäure ist es Berthelot gelungen, diese Körper mit einander zu Aethylschwefelsäure zu verbinden; diese liefert bei der Destillation mit Wasser Alkohol.

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylen. — Schwefel-säure. — Aethyl-schwefelsäure.

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aethyl-schwefelsäure. — Wasser. — Schwefel-säure. — Alkohol.

Dieser mit dem gewöhnlichen Aethylalkol vollständig identische Alkohol lässt sich weiter ohne Schwierigkeit in Essigsäure verwandeln.

Berthelot hat nun weiter die Beobachtung gemacht, dass sich, wenn man Dämpfe von Essigsäure durch ein rothglühendes Rohr leitet, eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen bilden, unter denen sich das Sumpfgas CH_4, Aethylen C_2H_4, Butylen C_4H_8 und Amylen C_5H_{10} befinden. Alle diese lassen sich, wie hieraus folgt, durch totale Synthese erhalten.

2) Leitet man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdämpfen über rothglühendes Kupfer, so bemächtigt sich letzteres des Schwefels, indem sich der im Status nascens befindliche Kohlenstoff mit dem im Status nascens befindlichen Wasserstoff verbindet und Kohlenwasserstoffe entstehen: Sumpfgas CH_4, Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6 etc., Benzol C_6H_6 etc., Naphtalin $C_{10}H_8$ etc.

3) Berthelot hat auch die Methode gezeigt, nach der man von den Kohlenwasserstoffen der Reihe des Aethylens zu denjenigen der Reihe des Sumpfgases übergehen kann.

Zu dem Zweck verbindet man das Aethylen oder seine Homologen mit Brom, was ohne Schwierigkeit geschehen kann und erhitzt das Bromid in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Wasser und Kaliumjodid auf 200°. Unter diesen Bedingungen wird das Bromid zersetzt, indem sich ein Theil des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs zurückbildet, ein anderer Theil sich aber mit zwei Atomen Wasserstoff, die von der Zersetzung einer dritten Portion des Gemenges herrühren, verbinden und den gesuchten Kohlenwasserstoff liefern.

$$\underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4''} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{C_2H_6}$$

$$\underset{\text{Amylen.}}{C_5H_{10}''} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Amylwasserstoff.}}{C_5H_{12}}$$

4) Schliesslich hat Berthelot beobachtet, dass sich reiner Kohlenstoff unter dem Einflusse eines starken elektrischen Stromes mit Wasserstoff zu Acetylen C_2H_2 verbindet; dieses ist ein Gas und giebt mit einer Lösung von ammoniakalischen Kupferprotochlorid einen Niederschlag, aus welchem man es, durch Behandlung des Niederschlages mit Chlorwasserstoffsäure, im reinen Zustand abscheiden kann. Lässt man nicht

Chlorwasserstoffsäure, sondern nascirenden Wasserstoff, dargestellt aus Zink und Ammoniak bei 40⁰, einwirken, so vereinigt sich das Acetylen mit zwei Atomen Wasserstoff zu Aethylen, das man dann weiter in Aethylwasserstoff umwandeln kann.

$$\underset{\text{Acetylen.}}{C_2H_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2} = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Indem Berthelot den Methylalkohol aus dem Sumpfgas dargestellt und die Homologen des Aethylens bis zum Amylen bereitet hat, hat er zugleich die Synthese der entsprechenden Alkohole ausgeführt. Da sich indessen das Aethylen und seine Homologen nicht ohne grossen Verlust an Substanz in gesättigte Kohlenwasserstoffe umwandeln lassen, stellte Berthelot den Versuch an, sie direkt, mit Umgehung dieser Zwischenglieder in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln. Beim Aethylen und Propylen gelang ihm das vollständig vermittelst Schwefelsäure, wie schon oben auseinander gesetzt wurde. Bei dem Butylen und Amylen erhielt er keine guten Resultate mehr.

Berthelot verfuhr noch in anderer Weise; er erhitzte den Kohlenwasserstoff, dessen Alkohol er darstellen wollte, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure. Es bildet sich unter diesen Bedingungen ein Bromwasserstoffäther, vermittelst dessen man dann ohne Schwierigkeit den entsprechenden Alkohol darstellt. Man hat diesen Aether nur mit Silberacetet zu behandeln und das gebildete Produkt mit Kaliumhydrat zu verseifen.

1) $$\underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4''} + \underset{\text{Jodwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Jodäthyl.}}{C_2H_5J}$$

2) $$\underset{\text{Jodäthyl.}}{C_2H_5J} + \underset{\text{Silberacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Jodsilber.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Aethylacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}$$

3) $$\underset{\text{Aethylacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kalium acetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Nachdem Berthelot für den Fall des Aethylens die Identität des Alkohols mit dem Gährungsalkohol nachgewiesen und ausserdem constatirt hatte, dass sich auch das Butylen und Amylen wie das

Aethylen und Propylen mit Jodwasserstoffsäure vereinigen, schloss er aus Analogie, dass der nach seiner Methode dargestellte Butyl- und Amylalkohol mit dem entsprechenden Gährungsalkohol identisch sei, ohne diese Thatsache zu verificiren. Wurtz hat 1862 nachgewiesen, dass der nach Berthelot's Methode dargestellte Amylalkohol nur isomer und nicht identisch mit dem gewöhnlichen Amylalkohol ist. Aus diesem Grunde nannte Wurtz den ersteren dieser Körper Pseudo-Amylalkohol.

Bis jetzt sind bei allen erwähnten Synthesen die Kohlenwasserstoffe der Ausgangspunkt gewesen; aus diesen stellt man weiter die Alkohole, Aldehyde, Säuren, Aether, zusammengesetzten Ammoniake etc. dar.

Man kann indessen auch in umgekehrter Weise eine homologe Reihe hinaufsteigen, indem man beispielsweise von dem Gliede einer Reihe zu der Säure der höheren Reihe hinaufsteigt, und dann mit Hülfe dieser Säure des Homolog des Körpers darstellt, von dem man ausgegangen ist, dann diesen Körper als weiteren Ausgangspunkt zur Darstellung eines dritten Homologs nimmt, und so fort.

Die Verbindungen, welche man in solchen Fällen im Allgemeinen zum Ausgangspunkt nimmt, sind die Alkohole. Geht man beispielsweise vom Methylalkohol aus, so stellt man aus diesem die Essigsäure dar, welche im gewählten Falle die Säure der nächst höheren Reihe ist, dann geht man von der Essigsäure zum Aethylalkohol, dem Homolog des Methylalkohols über, dann gelangt man vom Aethylalkohol zur Propionsäure, und von dieser zum Propylalkohol, und so weiter.

Schon lange Zeit ist durch die Versuche von Pelouze nachgewiesen worden, dass die Cyanwasserstoffsäure, unter dem Einfluss wasserabgebender Mittel, zwei Moleküle Wasser aufnimmt und in Ammoniumformiat, oder besser die Produkte der Zersetzung dieses Salzes mit dem angewandten Reagens übergeht. So bildet sich, wenn man Kaliumhydrat anwendet, Kaliumformiat und Ammoniak.

$$\underset{\text{Cyan-wasserstoff.}}{CNH} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammonium-formiat.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\(NH_4)\end{matrix}\right\}O}$$

Später, 1847, entdeckten Dumas, Malaguti und Leblanc, dass eine mit der vorhergehenden identische Reaktion Statt hat, wenn man anstatt der Cyanwasserstoffsäure die Cyanwasserstoffäther der Reihe $(C_nH_{2n+1})CN$ anwendet. Diese Aether vereinigen sich unter dem Einflusse von Alkalien mit den Elementen des Wassers und liefern

Ammoniak und das Alkalisalz einer Säure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Nimmt man beispielsweise das Methylcyanid als Ausgangspunkt, so erhält man die Essigsäure, aus dem Cyanäthyl bildet sich die Propionsäure

$$1)\quad C\begin{cases}CH_3\\N'''\end{cases} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = C\begin{cases}CH_3\\O\\OK\end{cases} + N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Cyanmethyl. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumacetat. Ammoniak.

$$2)\quad C\begin{cases}C_2H_5\\N'''\end{cases} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = C\begin{cases}C_2H_5\\O\\OK\end{cases} + N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Cyanäthyl. Kaliumhydrat. Wasser. Kaliumpropionat. Ammoniak.

Zur Vervollständigung der Methode war jetzt nur noch der Uebergang der Säure zu dem entsprechenden Alkohol herzustellen, indem man erst ein Sauerstoffatom wegnahm, die Säure in den Aldehyd überführte und dann an den Aldehyd zwei Wasserstoffatome fixirte und ihn in den Alkohol verwandelte.

Piria einerseits, andrerseits Limpricht haben im Jahre 1856 eine identische Methode veröffentlicht, um die einatomigen Säuren in die entsprechenden Aldehyde zu verwandeln, die in den verschiedenen Reihen gleich ausführbar ist; im Laufe desselben Jahres gab Kolbe noch eine andere Methode an, die zur Erreichung desselben Zweckes dient, bis jetzt aber nur in der aromatischen Reihe ausgeführt wurde.

Die Methode von Limpricht und Piria besteht in der Destillation eines innigen Gemenges des Calciumsalzes der Säure, deren Aldehyd man darstellen will, mit Calciumformiat. In diesem Fall tritt der Kohlenstoff und der Sauerstoff des Aldehyds als Kohlensäureanhydrid aus, das sich mit dem Calcium des Calciumformiates und des anderen Salzes verbindet. Zugleich tritt ein Sauerstoffatom des letzteren Salzes als Calciumcarbonat aus, während der beim Zerfallen des Formiats frei gewordene Wasserstoff sich mit dem Rest des entsauerstofften Salzes zu Aldehyd vereinigt.

$$\left(\begin{matrix}C\begin{cases}H\\O\\O\end{cases}\\ \quad Ca''\\ C\begin{cases}O\\O\\H\end{cases}\end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix}C\begin{cases}CH_3\\O\\O\end{cases}\\ \quad Ca''\\ C\begin{cases}O\\O\\CH_3\end{cases}\end{matrix}\right) = 2\left(C\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}\!\!>Ca''\right) + 2\left(C\begin{cases}CH_3\\O\\H\end{cases}\right)$$

Calciumformiat. Calciumacetat. Calciumcarbonat. Aldehyd.

Nach dem Verfahren von Kolbe lässt man nascirenden Wasserstoff auf das Cyanid eines Säureradikals einwirken, das man selbst durch Einwirkung von Cyansilber oder Cyanquecksilber auf das Chlorid des Radikals erhält.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CN \\ Ag \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ CN \end{matrix}\right\}$$

Benzoylchlorid. Cyansilber. Chlorsilber. Benzoylcyanid.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ CN \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\}$$

Benzoylcyanid Wasserstoff. Cyanwasserstoff. Benzaldehyd.

Neuerdings hat Lippmann diese Methode zu einer noch direkteren gemacht. Er hat durch Einwirkung von, aus Natriumamalgam dargestelltem, nascirendem Wasserstoff und eines vollständig trockenen Stroms von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf Benzoylchlorid Benzaldehyd dargestellt. Ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs ist nöthig, da dasBenzoylchlorid durch Wasser zersetzt wird. Diese Reaktion findet weder bei dem Acetyl- noch bei dem Succinylchlorid statt.

Chiozza hatte schon früher, durch Einwirkung von Kupferhydrür auf Benzoylchlorid Benzaldehyd dargestellt. (Ein Verfahren, das übrigens, in Folge der geringen Ausbeute, keine zur Analyse hinreichende Menge gab.)

$$2\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.\right) + Cu_2\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. = 2\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C\left\{\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.\right) + Cu_2\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$$

Benzoylchlorid. Kupferhydrür. Benzaldehyd. Kupferprotochlorid.

Wie man ersieht, hatte man jetzt nur noch, um in der homologen Reihe aufwärts zu steigen, die Aldehyde in Alkohol umzuwandeln.

In Bezug auf die aromatische Reihe wurde diese Aufgabe 1853 von Cannizzaro gelöst, welcher nachwies, dass das Bittermandelöl (Benzaldehyd) in Gegenwart einer alkoholischen Kaliumhydratlösung in Kaliumbenzoat und Benzylalkohol übergeht.

$$2\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C\left\{\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O = C_6\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ OK \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + C_6\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Benzaldehyd. Kaliumhydrat. Kaliumbenzoat. Benzylalkohol.

Später, im Jahre 1856, beobachtete Kraut eine analoge Reaktion beim Cuminaldehyd. Die Methode war bis dahin aber noch keine

allgemeine, indem sich die Aldehyde der Fettreihe bei derselben Behandlung verharzten, ohne auch nur Spuren des entsprechenden Alkohols zu liefern.

Im Jahre 1861 modificirte Fittig diese Methode und machte sie auch auf die Fettsäurereihe anwendbar. Die von ihm vorgeschlagene Modifikation bestand darin, Calciumhydrat an Stelle der alkoholischen Kaliumhydratlösung anzuwenden. Nach dieser Methode verwandelte er den Oenanthylaldehyd in Heptylalkohol.

Schliesslich, im Jahre 1862, verwandelten Friedel den Benzaldehyd in Benzylalkohol und Wurtz den gewöhnlichen Aldehyd in Aethylalkohol, indem sie auf diese Aldehyde nascirenden Wasserstoff einwirken liessen, den sie vermittelst angesäuertem Wasser und Natriumamalgam erhielten. Friedel hat sich überzeugt, dass diese Methode auch bei den Acetonen anwendbar ist und sekundäre Alkohole liefert.

Auf diese Weise wurde in der Fettreihe die Aufgabe, von einem gegebenen Glied zu einem höheren Homolog aufzusteigen, gelöst. In der aromatischen Reihe war das noch nicht der Fall.

Cannizzaro hatte zwar durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydrat auf Benzoylcyanid eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ erhalten, zugleich aber auch die Beobachtung gemacht, dass diese Säure nur isomer und nicht identisch mit der von Noad durch Oxydation des Cymols dargestellten Toluylsäure ist; zugleich fand er auch, dass die von Noad erhaltene Säure das wahre Homolog der Benzoësäure ist.

Denn letztere Säure liefert einen Aldehyd und einen Alkohol, der in jeder Beziehung mit dem Benzaldehyd und Benzylalkohol analog ist, während die aus dem Cyanid dargestellte Säure einen Aldehyd giebt, der die grösste Neigung zum Verharzen hat und nie einen Alkohol liefert.

In der Fettreihe giebt es noch ausserdem mehrere andere Methoden, die es ermöglichen, von einer Reihe ausgehend zur Säure der zunächst höheren Reihe zu gelangen. Eine der wichtigsten ist die von Wanklyn 1858 entdeckte.

Sie besteht darin, dass man die Natriumverbindung eines Alkoholradikals darstellt und auf diese Verbindung Kohlensäureanhydrid einwirken lässt. Es hat direkte Addition Statt, indem das Kaliumsalz der Säure entsteht. Aus diesem kann man die Säure selbst mit Leichtigkeit isoliren.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\O\\ONa\end{matrix}\right.$$

Natrium-äthyl. Kohlensäure-anhydrid. Natrium-propionat.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix}CH_3\\O\\ONa\end{matrix}\right.$$

Natrium-methyl. Kohlensäure-anhydrid. Natrium-acetat.

Diese Methode scheint ziemlich allgemein zu sein; besonders wurde sie es, seitdem Versuche von Frankland dargethan haben, dass man die Natriumverbindungen der Radikale aller Fettalkohole darstellen kann, indem man Natrium auf die Quecksilberverbindungen dieser Radikale einwirken lässt; letztere Verbindungen sind leicht darzustellen. Die Frankland'sche Methode lässt sich möglicher Weise auch auf die aromatische Reihe ausdehnen, in welcher man bis jetzt die Verbindungen der Alkoholradikale mit Natrium nicht hat darstellen können.

Die Methode Wanklyns ist in der aromatischen Reihe nicht versucht worden; es giebt aber eine andere, die von Harnitz-Harnitzky herstammt und eine allgemeine ist. Dieser Chemiker hat sie 1864 bei seinen Arbeiten in der aromatischen Reihe angewandt, 1865 aber auch gezeigt, dass sie sich zur Synthese der Fettsäuren benutzen lässt.

Die Methode von Harnitz-Harnitzky beruht auf der Einwirkung des Phosgengases auf Sumpfgas und seine Homologen, sowie auf Benzol und seine Homologen.

Es hat in diesem Falle eine doppelte Zersetzung Statt, bei welcher ein Molekül Chlorwasserstoffsäure entsteht, während sich die beiden Reste zu einem Säurechlorid vereinigen. Bei der Behandlung mit Wasser tauscht das Chlorid sein Chlor gegen Hydroxyl aus und geht in die gesuchte Säure über.

1) $$C_6H_6 + C\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Benzol. Phosgen-gas. Chlor-wasserstoff. Benzoyl-chlorid.

2) $$C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\C\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Benzoyl-chlorid. Wasser. Chlor-wasserstoff. Benzoë-säure.

Da Harnitz-Harnitzky in der aromatischen Reihe nur die Synthese der Benzoësäure ausgeführt hat, die keine Isomeren haben kann, ist es noch nicht bekannt, ob diese Reaktion in den höheren Reihen die wahren Homologen der Benzoësäure liefern würde, oder Säuren, welche mit denjenigen identisch sind, die sich von den aromatischen Cyanwasserstoffäthern ableiten lassen.

Bis zum Jahre 1866 war demnach keine Methode bekannt, vermittelst deren man direkt von der Benzoësäure zu ihren wahren, höheren Homologen gelangen konnte.

1866 hat Kekulé eine solche deröffentlicht. Nach diesem Verfahren lässt man auf die in der Kälte bereiteten Monobromderivate des Benzols und seiner Homologen in der Wärme gleichzeitig Natrium und Kohlensäureanhydrid einwirken.

$$C_6\left\{\begin{matrix}Br\\H_4\\CH_3\end{matrix}\right. + CO_2 + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\} + C_6\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}ONa\\O''\end{matrix}\right.\\H_4\\CH_3\end{matrix}\right.$$

Monobromtoluol. Kohlensäureanhydrid. Natrium. Natriumbromid. Noad's Alphatoluylsaure.

Man sieht ein, warum die Versuche von Kekulé dieses Resultat hatten. Bei den in der Kälte bereiteten Monobromderivaten der Kohlenwasserstoffe substituirt sich das Brom an Stelle des Wasserstoffs der Hauptkette; desshalb muss auch die Gruppe CO_2H an Stelle des Wasserstoffs der Hauptkette eintreten, und hierdurch werden die wahren Homologen der Benzoësäure charakterisirt. Bei den aus den Cyaniden dargestellten Säuren tritt diese Gruppe an Stelle des Wasserstoffs der Seitenkette ein.

Im Laufe des Jahres 1865 entdeckten Frankland und Duppa eine Reaktion, nach welcher man direkt die Essigsäure in ihre höheren Homologen umwandeln kann.

Sie lassen zu dem Behufe Natrium auf Aethylacetat einwirken. Das Natrium tritt an die Stelle von einem oder zwei Atomen Wasserstoff des Radikals Acetyl. Lässt man dann weiter auf das Mono- oder Dinatriumderivat Jodmethyl oder Jodäthyl einwirken, so bildet sich Jodkalium und die Aethyläther der verschiedenen, der Essigsäure homologen Säuren.

$$2\left(\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right.\right) + \left.\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\\mathrm{Na}\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{array}\right\} + 2\left(\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{Na}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right.\right)$$

Aethylacetat. Natrium. Wasserstoff. Natracetäther.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\\mathrm{Na}\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{array}\right\} + \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{Na}\\\mathrm{Na}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_6}\end{array}\right.$$

Aethyl-acetat. Natrium. Wasser-stoff. Dinatracet-äther.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{Na}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{J}\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\\mathrm{J}\end{array}\right\} + \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{C_2H_5}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right.$$

Natracet-äther. Jodäthyl. Natrium-jodid. Aethylbutyrat (Aethyläthacetat.)

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{Na}\\\mathrm{Na}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right. + 2\left(\left.\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\\mathrm{J}\end{array}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\\mathrm{J}\end{array}\right\}\right) + \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{CH_3}\\\mathrm{CH_3}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right.$$

Dinatracet-äther. Jodmethyl. Natrium-jodid. Aethylbutyrat (Aethyldimethacetat.)

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{Na_5}\\\mathrm{Na_5}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right. + 2\left(\left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{J}\end{array}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\\mathrm{J}\end{array}\right\}\right) + \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{C_2H_5}\end{array}\right.\\\mathrm{O}\\\mathrm{OC_2H_5}\end{array}\right.$$

Dinatracet-äther. Jodäthyl. Natrium-jodid. Aethylcaproat (Aethyldiäthacetat.)

Wie man sieht, können Säuren von derselben Zusammensetzung
:stehen, gleichviel ob man im Aethylacetat ein Aethyl an die Stelle
ı einem Wasserstoff oder zwei Methyl an die Stelle von zwei
ısserstoffen eintreten lässt. Wahrscheinlich sind diese Säuren nur
mer.

Bis jetzt haben wir die Methoden betrachtet, nach denen man
Synthese der Kohlenwasserstoffe, der Alkohole, der Aldehyde und
r einatomigen Säuren ausführen kann.

Wir kommen jetzt zu der Synthese der mehratomigen Verbindungen.

Um diese Frage zu lösen, kann man zwei synthetische Methoden in Vorschlag bringen.

Nach der einen kann man die vielatomigen Verbindungen einer Reihe aus dem einatomigen derselben Reihe darstellen, nach der andern lassen sich die mehratomigen Verbindungen einer Reihe aus den mehratomigen Körpern einer niedrigeren Reihe darstellen. Es giebt Verfahrungsweisen, welche diesen beiden Methoden entsprechen. Immerhin muss aber bemerkt werden, dass man, um in einer mehratomigen Reihe von Anfang bis zu Ende aufsteigen zu können, sich stets der Vermittelung der einatomigen Körper bedienen muss. Ohne diesen Umstand würde, wenigstens in der Fettreihe, die Synthese unterbrochen werden, da man von einer mehratomigen Säure noch nicht direkt zu dem ihr entsprechenden mehratomigen Alkohol gelangen kann.

Die zweiatomigen Alkohole sind bis jetzt nur in der Fettreihe dargestellt worden. Man kann zu diesem Zweck zwei Wege einschlagen.

Die wichtigste von Wurtz im Jahre 1859 entdeckte Methode besteht darin, dass man das Aethylen und seine Homologen mit Brom oder Jod verbindet und auf diese Verbindungen Kalium- oder Silberacetat einwirken lässt; es treten zwei Oxacetyle an die Stelle des Haloïdmetalloïds, indem ein Diacetäther entsteht, den man zur Darstellung des zweiatomigen Alkohols mit Kaliumhydrat verseift.

1) $$\underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4''} + \underset{\text{Brom.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aethylenbromid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\Br_2\end{matrix}\right\}}$$

2) $$\underset{\text{Aethylenbromid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\Br_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Glycoldiacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumbromid.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)}$$

3) $$\underset{\text{Glycoldiacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Die zweite Methode, nach welcher man die Glycole synthetisch darstellen kann, rührt von Carius her, der sie 1863 vorschlug. Sie begründet sich auf die Thatsache, dass das Aethylen und seine Ho-

mologen sich direkt mit unterchloriger Säure in das Chlorhydrin des ihnen entsprechenden Glycols verwandeln. Unterwirft man dieses Chlorhydrin weiter der successiven Einwirkung von Kaliumacetat und Kaliumhydrat, so liefert es den Glycol.

$$\underset{\text{Amylen.}}{C_5H_{10}''} + \underset{\text{Unterchlorige Säure.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Amylen-chlorhydrin.}}{C_5\left\{\begin{matrix}OH\\H_{10}\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Die Synthese der Glycole hängt hiernach mit derjenigen des Amylens und seiner Homologen zusammen, und wenn es auch Caventou gelungen ist, den gewöhnlichen Glycol anstatt aus Aethylenbromid aus gebromtem Bromäthyl darzustellen, so kann man doch in allgemeiner Weise behaupten, dass da, wo die ersteren Kohlenwasserstoffe unbekannt sind, es auch die Glycole sind.

Wenn diese Kohlenwasserstoffe sich auch in der Fettreihe leicht erhalten lassen, indem man die einatomigen Alkohole der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln unterwirft, hat man sie in der aromatischen Reihe nie darstellen können und fehlen daher auch die Glycole dieser Reihe.

Die dreiatomigen Alkohole sind bis jetzt, mit Ausnahme des Amylglycerins, noch nicht dargestellt worden, letzteres wurde von Bauer im Jahre 1861 entdeckt. Um dasselbe zu bereiten, erhitzte Bauer gebromtes Amylenbromid mit zwei Molekülen Silberacetat und verseifte das Produkt der Reaktion mit kaustischem Kaliumhydrat. Auf diese Weise erhielt er einfach gebromten Amylglycol. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit einem Ueberschuss an Kaliumhydrat tauscht derselbe sein Brom gegen Hydroxyl um und geht in Amylglycerin über.

$$\underset{\text{Gebromter Amylglycol.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}O_3} + \underset{\text{Kalium-hydrat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kalium-bromid.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Amyl-glycerin.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_9\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

In Betreff der Synthese des gewöhnlichen (Propyl-) Glycerins ist zu bemerken, dass dieselbe ausführbar erscheint, wenn man eine von Linnemann entdeckte Reaktion benutzt.

Linnemann hat durch Einwirkung von Brom auf Aceton ein Additionsprodukt $C_3H_6Br_2O$ erhalten, das beim Erhitzen in Aroleïn und Bromwasserstoff zerfällt.

1)

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{NH_2}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Aldehyd. Cyanwasserstoff. Wasser. Alanin.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{NH_2}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{N}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Alanin. Salpetrige Säure. Stickstoff. Wasser. Milchsäure.

2)

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_5}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = \mathrm{C_6}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_5}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O''}\\ \mathrm{ONH_4}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Benzaldehyd. Cyanwasserstoff. Wasser. Ammoniumformobenzoylat.

Die sechste Methode wurde von **Frankland** 1863 entdeckt. Man führt in der Oxalsäure an die Stelle eines Theiles des direkt mit dem Kohlenstoff verbundenen Sauerstoffs Alkoholradikale ein. Zu dem Zweck lässt man Zinkäthyl oder Zinkmethyl auf Diäthyloxalat einwirken; es bildet sich Zinkäthyl-leucat, das bei der Behandlung mit Wasser in Aethylleucat und Zinkhydrat zerfällt.

$$2\left(\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{matrix}\right.\right) + 2\left(\mathrm{Zn''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right.\right) = \mathrm{Zn''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right.\right\}\mathrm{Zn''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{matrix}\right.\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{matrix}$$

Aethyloxalat. Zinkäthyl. Zinkäthylat. Zincoleucinäther.

$$\left.\begin{array}{l} \begin{array}{l} \\ C \\ C \\ \\ \\ C \\ C \\ \\ \end{array} \left\{\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ O \\ \hline (C_2H_5)_2 \\ O \quad Zn'' \\ O \\ (C_2H_5)_2 \\ \hline O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. \end{array}\right\} + \begin{array}{l} H \\ H \end{array}\Big\} O = Zn''\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. + 2\left(\begin{array}{l} C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} OH \\ (C_2H_5)_2 \\ \hline O \\ OC_2H_5 \end{array}\right.\right)$$

Zincoleucinäther. Wasser. Zinkhydrat. Aethylleucat.

Verseift man hierauf das Aethylleucat mit Bariumhydrat, so entsteht Alkohol und Leucinsäure.

Anstatt zuerst Zinkmethyl für sich darzustellen, ist es bequemer, auf Oxaläther gleichzeitig Zinkstaub und Jodmethyl oder Jodäthyl einwirken zu lassen.

Wendet man anstatt des Jodmethyls oder Jodäthyls ein Gemenge dieser beiden Aether an, so erhält man Aethomethoxalsäure, d. h. Oxalsäure, in der ein Sauerstoffatom durch ein Aethyl und ein Methyl ersetzt ist.

Sehr wahrscheinlich sind die auf diese Weise dargestellten Säuren mit denjenigen, welche man nach andern Methoden erhält, nicht identisch, sondern nur isomer.

Die vier ersten und die sechste Methode sind bis jetzt ausschliesslich in der Fettsäurereihe angewandt worden, die fünfte ist allgemein und die siebente nur für die aromatische Reihe anwendbar; sie wurde im Jahre 1860 zuerst von Kolbe eingeführt und besteht darin, dass man auf die Phenole gleichzeitig Kohlensäureanhydrid und Natrium einwirken lässt. Das Natrium tritt in die Phenole ein, es bildet sich Natriumphenylat, und dieses verwandelt sich in das Natriumsalz der Säure; aus letzterem setzt man die Säure in Freiheit.

$$C_{10}H_{13}NaO + CO_2 = C_{11}H_{13}NaO_3$$

Natriumthymylat. Kohlensäureanhydrid. Natriumthymotat.

Die auf dem letzterwähnten Wege dargestellten Säuren enthalten vom Phenol herstammendes Hydroxyl an Stelle des in den andern Säuren vorhandenen alkoholischen Hydroxyls.

Von den zweiatomigen und zweibasischen Säuren erwähnen wir zunächst die Synthese der Oxalsäure.

Lässt man Acetylen C_2H_2 bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln allmälig in eine wässrige Lösung von Kaliumper-

manganat gelangen, so scheidet sich Mangansuperoxyd ab. Filtrirt man, so findet sich im Filtrat eine beträchtliche Menge Kaliumoxalat, aus welchem man die Oxalsäure darstellen kann (Berthelot).

C_2H_2	$+$	$4O$	$=$	$C_2H_2O_4$
Acetylen.		Sauerstoff.		Oxalsäure.

Diese Oxalsäure rührt von einer direkten Oxydation her.

Zu gleicher Zeit entstehen bei dem Versuch Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid, welche man als Umwandlungsprodukte der Oxalsäure im Status nascens ansehen kann.

$C_2H_2O_4$	$=$	CH_2O_2	$+$	CO_2
Oxalsäure.		Ameisensäure.		Kohlensäureanhydrid.

Die Oxydation des Aethylens C_2H_4, mittelst Kaliumpermanganat, geht fast eben so leicht von Statten. Berthelot hat gefunden, dass sich bei der Reaktion, neben dem von Truchot entdeckten Produkten, der Ameisensäure und des Kohlensäureanhydrids, gleichzeitig auch Oxalsäure bildet.

C_2H_4	$+$	$5O$	$=$	H_2O	$+$	$C_2H_2O_4$
Aethylen.		Sauerstoff.		Wasser.		Oxalsäure.

Das Propylen liefert nach einer analogen Reaktion Malonsäure.

C_3H_6''	$+$	$5O$	$=$	H_2O	$+$	$C_3H_4O_4$
Propylen.		Sauerstoff.		Wasser.		Malonsäure.

Die Malonsäure ist von sekundären Produkten, wie Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid begleitet.

Auch das Amylen scheint durch Kaliumpermanganat in derselben Weise oxydirt zu werden und sich in Wasser und Brenzweinsäure umzuwandeln.

Das Allylen C_3H_4, ein Homolog des Acetylens, giebt mit Kaliumpermanganat, durch Oxydation ebenfalls Malonsäure.

C_3H_4	$+$	$4O$	$=$	$C_3H_4O_4$
Allylen.		Sauerstoff.		Malonsäure.

Hierbei treten als Spaltungsprodukte der Malonsäure gleichzeitig Essigsäure und Kohlensäureanhydrid auf.

$$\underset{\text{Malonsäure.}}{C_3H_4O_4} = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

Die letzteren Reaktionen gehen indessen weniger glatt vor sich, denn man bemerkt auch in diesem Falle das Auftreten von Oxalsäure und den Produkten ihrer Zersetzung, Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid; wahrscheinlich rührt die Oxalsäure von der Oxydation der Essigsäure im Status nascens her.

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3O} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4}$$

Es giebt zur Darstellung der zweiatomigen und zweibasischen Säuren ausserdem noch drei Methoden, die alle nur in der Fettreihe ausführbar sind.

Die erste dieser Methoden rührt von Wurtz her. Er oxydirt Glycol mit Salpetersäure. Der Glycol tauscht H_4 gegen O_2 aus und verwandelt sich in Oxalsäure.

$$\underset{\text{Glycol.}}{C_2H_6O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3O} = \underset{\text{Oxalsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Wendet man anstatt des gewöhnlichen Aethylglycols höher stehende Glycole an, so erhält man, anstatt der Homologen der Oxalsäure, diese selbst, indem die Oxydation zu weit geht und nebenbei Wasser und Kohlensäureanhydrid auftreten. Diese Methode kann desshalb nur zur Synthese der Oxalsäure verwandt werden.

Die andere Methode wurde von Maxwell Sympson 1860 entdeckt. Man erhitzt das Dicyanhydrin eines Glycols mit kaustischem Kaliumhydrat; es entwickelt sich Ammoniak, indem das Kaliumsalz der gesuchten Säure entsteht. Diese Säure steht in der Reihe zwei Glieder höher als das Dicyanhydrin, aus welchem sie entstanden ist.

Die zu diesen Synthesen zu verwendenden Dicyanhydrine stellt man durch Erhitzen der Dibromhydrine mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid dar.

$$\underset{\text{Propylendicyanhydrin.}}{(C_3H_6)''\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Kaliumhydrat.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Wasser.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniak.}}{2\left(N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\right)}$$

$$+ \underset{\text{Kaliumpyrotartrat.}}{(C_3H_6)''\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OK\\O''\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}O''\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}$$

Die dritte Methode, die wahrscheinlich eine allgemeine werden wird, stammt von **Kolbe** und gleichzeitig von **Müller** her. Diese Chemiker haben sie im Jahre 1863 zur Darstellung der Cyanessigsäure angewandt.

Sie haben zu dem Zweck Chloressigsäure mit Cyansilber erhitzt und die Cyanessigsäure dargestellt; letztere verwandelt sich beim Kochen mit Kaliumhydrat in Kaliummalonat und Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\{\begin{matrix}OH\\ \underline{O}\\ H_2\\ Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}CN\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\{\begin{matrix}OH\\ \underline{O}\\ H_2\\ CN\end{matrix}$$

Chloressigsäure. Cyansilber. Chlorsilber. Cyanessigsäure.

$$\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\{\begin{matrix}OH\\ \underline{O}\\ H_2\\ CN\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = NH_3 + \left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\{\begin{matrix}OK\\ \underline{O}\\ H_2\\ C\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Cyanessigsäure. Kaliumhydrat. Ammoniak. Kaliummalonat.

Die dreiatomigen, den Glycerinen entsprechenden Säuren, sind sehr wenig bekannt; eine derselben, die Glycerinsäure, wurde von **Debus** durch Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure erhalten.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycerin. Sauerstoff. Glycerinsäure. Wasser.

Eine andere dreiatomige und dreibasische Säure, die Carballylsäure $C_6H_8O_6$, wurde von **Maxwell Simpson** aus dem Tricyanhydrin des Glycerins und Alkalien erhalten.

$$(C_3H_5)'''\left\{\begin{matrix}CN\\CN\\CN\end{matrix}\right. + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3HN_3$$

Glycerintricyanhydrin. Kaliumhydrat. Wasser. Ammoniak.

$$+ (C_6H_5)'''\left\{\begin{matrix}CO_2K\\CO_2K\\CO_2K\end{matrix}\right.$$

Kaliumcarballylat.

Ausserdem können die dreiatomigen und einbasischen Säuren durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Bichlor- oder Bibromderivate der einatomigen Säuren erhalten werden; dieses scheint wenigstens aus den Versuchen von Friedel und Machuca hervor zu gehen, die nach dieser Methode die Dioxybuttersäure dargestellt haben.

$$\underset{\text{Bibrom-buttersäure.}}{C_4H_6Br_2O_2} + \underset{\text{Silber-oxyd.}}{Ag_2O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Silber-bromid.}}{2AgBr} + \underset{\text{Dioxy-buttersäure.}}{C_4H_8O_4}$$

Die dreiatomige und zweibasische Apfelsäure wurde 1860 von Kekulé einerseits, Perkin und Duppa andererseits durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure dargestellt.

$$2\left(C_4\begin{cases}OH\\O''\\H_2\\H.Br\\O''\\OH\end{cases}\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Monobrom-bernsteinsäure. Silber-oxyd. Wasser. Brom-silber.

$$+ \; 2\left(C_4\begin{cases}OH\\O''\\H_2\\H.OH\\O\\OH\end{cases}\right)$$

Apfelsäure.

Es sind nur wenige Säuren bekannt, deren Atomigkeit die Zahl drei übertrifft.

Die am besten bekannten dieser Säuren sind die Weinsäure $C_4H_6O_6$, ein Homolog derselben $C_5H_8O_6$, die Citronensäure $C_6H_8O_7$ und die Gallussäure $C_7H_6O_5$. Mit Ausnahme der Citronensäure sind, alle andern hier erwähnten Säuren auf synthetischem Wege dargestellt worden. Die Weinsäure und ihr Homolog durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Bibrombernsteinsäure, bezüglich Bibrombrenzweinsäure, die Gallussäure durch analoge Behandlung der Dibromsalicylsäure.

$$C_4\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\H.Br\\H.Br\\O''\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C_4\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\H.OH\\H.OH\\O''\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Bibrom-bernsteinsäure.	Silber-oxyd.	Wasser.	Wein-säure.	Silber-bromid.

$$C_5\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\H_2\\H.Br\\H.Br\\O''\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C_5\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\H_2\\H.OH\\H.OH\\O''\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Bibrom-brenzweinsäure.	Silber-oxyd.	Wasser.	Homolog.	Silber-bromid.

$$C_6\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\Br\\Br\\H_2\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C_6\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\OH\\OH\\H_2\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Bibrom-salicylsäure.	Silber-oxyd.	Wasser.	Gallus-säure.	Silber-bromid.

Die Synthese der Weinsäure geschah 1860 einerseits durch Kekulé, andererseits durch Perkin und Duppa. Die des Homologs der Weinsäure verdanken wir Kekulé im Jahre 1862; die der Gallussäure geschah 1861 durch Kolbe und Lautemann.

Neben der Reihe der Fettsäuren kommt eine andere Reihe von Säuren vor, deren Typus die Acrylsäure ist und welche der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ entsprechen. Man kannte von dieser Reihe schon fünf, die nicht synthetisch dargestellt worden sind, die Acrylsäure $C_3H_4O_2$, die Crotonsäure $C_4H_6O_2$, die Angelicasäure $C_5H_8O_2$, die Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$.

Frankland hat durch eine, 1865 publicirte Arbeit die Wissenschaft um drei neue, mit der Croton-, Angelica- und Brenzterebinsäure isomere Säuren bereichert. Weiter hat das Studium der Eigenschaften dieser Säuren es ihm ermöglicht, die Beziehungen zwischen diesen neuen Verbindungen und ihren natürlichen Isomeren, ebenso

wie diejenigen offen zu legen, welche zwischen ersteren und den Fettsäuren bestehen; wir haben uns darüber an der passenden Stelle schon verbreitet.

Frankland hat in der Oxalsäure einen Theil des Sauerstoffs, welcher direkt mit dem Kohlenstoff verbunden ist, durch Alkoholradikale ersetzt und so die Homologen der Milchsäure dargestellt; die so erhaltenen Säuren sind die Dimethoxalsäure, die Aethomethoxalsäure und die Diäthoxalsäure.

$$\begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\\\hline O''\\OH\end{array}\right. \qquad \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\CH_3\\CH_3\\\hline O''\\OH\end{array}\right. \qquad \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\CH_3\\C_2H_5\\\hline O''\\OH\end{array}\right. \qquad \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\C_2H_5\\C_2H_5\\\hline O''\\OH\end{array}\right.$$

Oxalsäure. Dimethoxalsäure. Aethomethoxalsäure. Diäthoxalsäure.

Bei der Behandlung mit Phosphorprotochlorid oder Phosphorsäureanhydrid verlieren die Aethyläther dieser drei Säuren ein Molekül Wasser; dieses bildet sich auf Kosten des einen in der verwandten Säure enthaltenen Hydroxyls und eines Wasserstoffatoms, das von einem Alkoholradikal herstammt.

So hat man:

$$\begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\C_2H_5\\C_2H_5\\\hline O''\\OC_2H_5\end{array}\right. = \left.\begin{array}{c}H\\H\end{array}\right\}O + C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_4''\\C_2H_5\\\hline O''\\OC_2H_5\end{array}\right.$$

Aethyldiäthoxalat. Wasser. Aethyläthylcrotonat.

$$\begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\C_2H_5\\CH_3\\\hline O''\\OC_2H_5\end{array}\right. = \left.\begin{array}{c}H\\H\end{array}\right\}O + \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}C_2H_4''\\CH_3\\\hline O''\\OC_2H_5\end{array}\right.$$

Aethyläthomethoxalat. Wasser. Aethylmethylcrotonat.

$$\begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\CH_3\\CH_3\\\hline O''\\OC_2H_5\end{array}\right. = \left.\begin{array}{c}H\\H\end{array}\right\}O + \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}CH_2''\\CH_3\\\hline O''\\OC_2H_5\end{array}\right.$$

Aethyldimethoxalat. Wasser. Aethylmethacrylat.

Diese Aether lassen sich ohne Schwierigkeit durch Behandeln mit einer alkoholischen Kaliumhydratlösung verseifen und bilden sich so aus denselben die drei wohlkrystallisirten Säuren.

Bei der Bildung dieser Säuren sieht man, dass die sechsatomige Gruppe C_2 gesättigt bleibt; denn, verliert sie OH, so verlieren das Aethyl- oder Methylradikal, welches einatomig war, H und wird zweiatomig und auf diese Weise bleibt dss Molekül im Gleichgewicht.

Erhitzt man die drei synthetischen Säuren mit Kaliumhydrat auf 180°, so zerfallen sie, unter Freiwerden von Wasserstoff, gerade wie die ihnen isomeren natürlichen Säuren in zwei Säuren der Fettsäurereihe.

Die Aethylcrotonsäure liefert Buttersäure und Essigsäure.

Die Methylcrotonsäure spaltet sich in Propionsäure und Essigsäure.

Die Methacrylsäure zerfällt in Propionsäure und Ameisensäure.

Diese Reaktionen erklären sich sehr wohl unter der Annahme, dass für das in jedes dieser Säuren enthaltene, zweiatomige Radikal H_2 eintritt, indem eine erste Fettsäure entsteht; durch Vereinigung dieses Radikals mit O_2 entsteht eine zweite Fettsäure.

Denn die beiden Sauerstoffatome von zwei Molekülen Kaliumhydrat vereinigen sich mit dem fraglichen zweiatomigen Radikal, zugleich treten die beiden Wasserstoffe der beiden Kaliumhydratmoleküle an die Stelle dieses zweiatomigen Radikals. Es entstehen auf diese Weise die beiden Fettsäuren, die in Gegenwart des, vom Kaliumhydrat übrig bleibenden, Kaliums die Kaliumsalze bilden und H_2 frei werden lassen.

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_4''\\ \underline{C_2H_5}\\ O''\\ OH\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O\Big) = C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ \underline{C_2H_5}\\ O''\\ OK\end{matrix}\right. + C_2\left\{\begin{matrix}\underline{H_3}\\ O''\\ OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$$

Aethylcrotonsäure.	Kaliumhydrat.	Kaliumbutyrat.	Kaliumacetat.	Wasserstoff.

Man kann zwar auch in den Fällen, wo die Radikale, die sich über oder unter dem horizontalen Strich befinden, eine verschiedene Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen, annehmen, dass die Reaktion von der Verdoppelung des Moleküls C_2, mit welchem alle Radikale vereinigt sind, herrührt.

Dann sind, nach beiden Hypothesen die theoretisch möglichen Produkte der Reaktion dieselben, wie folgende Gleichungen zeigen:

Erste Hypothese.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH_{3}'' \\ C_{4} \\ \hline O'' \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\Big) = C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CH \\ \hline O'' \\ OK \end{matrix}\right. + C_2\left\{\begin{matrix} H_3 \\ \hline O'' \\ OK \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Methyl-crotonsäure. Kaliumhydrat. Kaliumpropionat. Kaliumacetat. Wasserstoff.

Zweite Hypothese.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_2H_4'' \\ CH_3 \\ \hline O'' \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\Big) = C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ O'' \\ OK \end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix} (C_2H_4''+H)' \\ O'' \\ OK \end{matrix}\right.$$

Methyl-crotonsäure. Kaliumhydrat. Kaliumacetat. Kaliumpropionat.

$$+ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Wasserstoff.

Allein diese beiden Hypothesen führen für die Fälle, wo die beiden über und unter dem Horizontalstrich gestellten Radikale gleich viel Kohlenstoff enthalten, zu verschiedenen Schlüssen, und dieser Umstand ist zu dem Vortheil der ersten Hypothese.

Denn zerfiele die Aethylcrotonsäure nach der zweiten Hypothese, so würde sie nicht Buttersäure und Essigsäure, sondern zwei Moleküle Propionsäure liefern, was nicht der Fall ist.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_4'' \\ C_2H_5 \\ \hline O'' \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\Big) = C\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ O'' \\ OK \end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix} (C_2H_4''+H)' \\ O'' \\ OK \end{matrix}\right.$$

Aethyl-crotonsäure. Kaliumhydrat. Kaliumpropionat. Kaliumpropionat.

$$+ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Wasserstoff.

Die Art und Weise nach der diese Reaktion Statt findet, hat Frankland in den Stand gesetzt, die rationellen Formeln der na-

türlichen, mit den synthetisch dargestellten isomeren Säuren, festzustellen, wie wir schon pag. 273 gesehen haben.

Mit der Constitution dieser Säuren bekannt, hat er gefunden, dass zwischen Fettsäuren und den Säuren der Arylsäurereihe eine sehr einfache Beziehung besteht, indem die letztere sich von ersterem durch Substitution eines zweiatomigen Radikals für H_2 ableitet.

Ist die Essigsäure die Säure, in deren Molekül diese Substitution Statt findet, so entsteht eine der natürlichen Säuren der Acrylsäurereihe, ist die Säure dagegen ein Homolog der Essigsäure, so ist das Derivat eine der künstlichen Säuren dieser Reihe.

Bis jetzt ist die Substitution eines zweiatomigen Radikals für H_2 noch nicht ausgeführt worden, nach Frankland gelingt sie vielleicht bei der Essigsäure, wenn man Aefhylenbromid oder seine Homologen auf Dinatracetäther einwirken lässt.

$$\begin{matrix}C \\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H \\ Na_2 \\ \hline O \\ OCH_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_4'' \\ Br_2\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}Na \\ Br\end{matrix}\right\}\Bigg) + \begin{matrix}C \\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H \\ C_2H_4'' \\ \hline O \\ OH\end{matrix}\right.$$

Dinatracetäther. Aethylenbromid. Natriumbromid. Acrylsäure.

Nach Frankland muss es auch noch eine andere Reihe von Säuren geben, die sich in ähnlicher Weise von der Essigsäure und ihren Homologen ableiten lassen, mit dem Unterschiede, dass letztere an Stelle eines für H_2 eingetretenen Radikals ein dreiatomiges an Stelle von H_3 enthalten.

$$\begin{matrix}C \\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_3 \\ \hline O'' \\ OH\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}C \\ C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CH''' \\ \hline O'' \\ OH\end{matrix}\right.$$

Essigsäure. Formyl-Milchsäure. (Hypothetisch.)

Schliesslich glaubt er, dass man durch, den beschriebenen Processen analoge, Reaktionen eine Reihe von Säuren erhalten kann, die sich zu den aromatischen Säuren verhalten wie die Acrylsäurereihe zu den Fettsäuren.

Eine Säure dieser Art ist schon bekannt, es ist die Zimmtsäure.

Es ist noch schwierig zu entscheiden, ob sie als Toluylenessigsäure oder als Aethylenbenzoësäure anzusehen ist, da sie in gleicher Weise durch folgende Formeln dargestellt werden kann.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H_7H_6''}\end{array}\right. \quad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O''}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$$

Toluylen-essigsäure.

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O''}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Aethylen-benzoësäure.

Die Zimmtsäure ist schon nach zwei Methoden synthetisch dargestellt worden.

Die erste rührt von Bertagnini 1857 her, sie besteht darin, dass man in einem geschlossenen Gefäss ein Gemenge von Acetylchlorid und Bittermandelöl erhitzt.

$$\mathrm{C_2H_3OCl} + \mathrm{C_7H_6O} = \mathrm{C_9H_8O_2} + \mathrm{HCl}$$

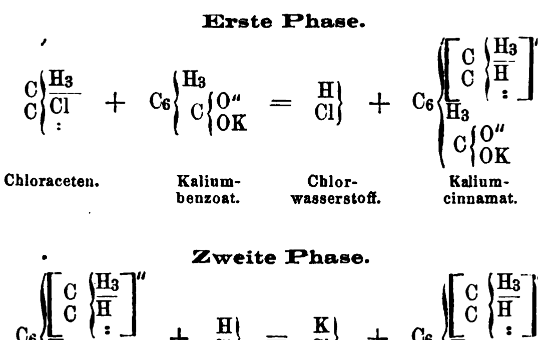
Acetyl-chlorid. Bitter-mandelöl. Zimmtsäure. Chlor-wasserstoff.

Diese Reaktion lässt sich durch unsere Constitutionsformeln nicht erklären. Es muss bei derselben wahrscheinlich eine vollständige Umlagerung der Moleküle vor sich gehen.

Die zweite Methode entdeckte Harnitz-Harnitzky ebenfalls im Jahre 1857.

Er liess Bariumbenzoat auf Chloraceten einwirken, welches letztere er, wie bekannt, durch Einwirkung von Phosgengas auf Aldehyd erhalten hatte und erhielt bei dieser Reaktion Kaliumchlorid und Zimmtsäure.

Die Reaktion geht in zwei Phasen vor sich.



Erste Phase.

Chloraceten. Kalium-benzoat. Chlor-wasserstoff. Kalium-cinnamat.

Zweite Phase.

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{array}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{H}\\ :\end{array}\right.\right]''\\ \mathrm{H_3}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O''}\\ \mathrm{OK}\end{array}\right.\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}\mathrm{K}\\ \mathrm{Cl}\end{array}\right\} + \mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{array}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{H}\\ :\end{array}\right.\right]''\\ \mathrm{H_3}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O''}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Kalium-cinnamat. Chlor-wasserstoff. Kalium-chlorid. Zimmt-säure.

Die beiden erwähnten Synthesen sind totale, weil sich sowohl die Benzoësäure als die Essigsäure und folglich auch deren Aldehyde synthetisch darstellen lassen.

Mit dem Gegenwärtigen haben wir die Geschichte der verschiedenen, allgemeinen, synthetischen Methoden erschöpft und erwähnen noch einige, bis jetzt isolirt gebliebene, Synthesen:

Im Jahre 1860 wurden durch Freund und Pebal die Acetone auf synthetischem Wege dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Zinkäthyl oder Zinkmethyl auf Acetylchlorid oder ein beliebiges anderes Säureradikal:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} Zn'' + 2C_2H_3OCl = ZnCl_2 + 2C_3H_6O$$

Zinkmethyl. Acetylchlorid. Zinkchlorid. Aceton.

Die Acetone wurden bis zu der Zeit nur durch Destillation der Calciumsalze der einatomigen Säuren, d. h. auf analytischem Wege dargestellt.

1865 hat Friedel die Synthese der Acetone durch die Einwirkung von Natriummethylat auf Chloraceten ausgeführt.

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Na \end{matrix}\right\} O + C_2H_3Cl = C_3H_6O + NaCl$$

Natriummethylat. Chloraceten. Aceton. Natriumchlorid.

1866 hat auch Wanklyn das Aceton synthetisch dargestellt, indem er Kohlenoxyd auf Natriummethyl einwirken liess. Das Carbonyl CO tritt an die Stelle des freiwerdenden Natriums.

$$2CH_3Na + CO = (CO)''\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\}$$

Natriummethyl. Kohlenoxyd. Aceton. Natrium.

Im Jahre 1861 stellte Buttlerow eine Substanz dar, welche den Zuckern analog zu sein scheint. Diese Substanz entsteht neben Ameisensäure, wenn man Dioxymethylen mit Kalk erhitzt. Obwohl die Analyse keine mit der Formel, welche Buttlerow annahm, übereinstimmenden Resultate lieferte, nimmt er die Zusammensetzung dennoch als $C_7H_{14}O_6$ an; nach dieser Annahme erklärt sich die Reaktion ganz einfach, denn es ist:

$$4C_2H_4O_2 = C_7H_{14}O_6 + CH_2O_2$$

Dioxymethylen. Methylenitan. Ameisensäure.

Die neue Substanz wurde aus Analogie mit dem Mannitan und um zugleich ihren Ursprung anzudeuten, Methylenitan genannt.

Im Laufe desselben Jahres, 1861, erhielt Kolbe Ameisensäure, indem er ein Gemenge von Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf über erhitztes Kalium leitete.

$$\underset{\text{Kohlensäure-anhydrid.}}{2CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Kalium.}}{K_2} = \underset{\text{Kalium-formiat.}}{CHKO_2} + \underset{\text{Kalium-bicarbonat.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\H\\K\end{matrix}\right\}O_2}$$

1861 haben Lieben und Bauer mehrere Körper dargestellt, deren Molekül zusammengesetzter ist als das derjenigen, aus welchen sie entstanden sind.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aether gelang es ihnen in demselben Chlor an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen einzuführen; sie nannten die entstandene Verbindung Monochloräther.*)

Wirkt letzterer auf Zinkäthyl ein, so tauscht er ein Atom seines Chlors gegen Aethyl aus und liefert eine Verbindung, welche die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ hat.

$$\underset{\text{Monochloräthyl.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Zinkäthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''} = \underset{\text{Zinkchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Chloräthyläther.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Beim Erhitzen des Chloräthyläthers in geschlossenem Gefäss mit einer neuen Menge Zinkäthyl tauscht er sein Chlor gegen Aethyl um, indem Diäthyläther entsteht.

$$\underset{\text{Chloräthyläther.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Zinkäthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''} = \underset{\text{Zinkchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Diäthyläther.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5)\\C_2H_4(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O\right)}$$

1864 gelang es Lieben, im Monochloräthyläther an die Stelle von einem oder zwei Atomen Chlor Oxäthyl oder Oxymethyl einzuführen. (Der dioxymethylirte Körper wurde nicht erhalten.)

*) Mono- und nicht Bichloräther, da Malaguti zu der Zeit, wo man die Formel des Aethers noch nicht verdoppelt hatte, als Bichloräther denjenigen Körper bezeichnet hat, in dem vier Chloratome an die Stelle von vier Wasserstoffatomen getreten sind.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_4(CH_3O)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$$

Monochloräther. Natriummethylat. Natriumchlorid. Chloroxymethyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5O)\\C_2H_4(C_2H_5O)\end{matrix}\right\}O$$

Monochloräther. Natriumalkoholat. Natriumchlorid. Dioxäthyläther.

Diese Arbeit wurde durch eine spätere in ihren Resultaten verändert; Lieben fand, dass das Chlor, Aethyl und Methyl nicht an die Stelle des Wasserstoffs in jedem Aethyl, sondern an diejenige in einem und demselben Aethyl getreten sind.

Denn bei Behandlung der Chloräthylverbindung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure hat Lieben Jodäthyl, Jodbutyl und Jod erhalten. Diese Reaktion geht in zwei Phasen vor sich.

Erste Phase.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}[C_2H_3.Cl.C_2H_5]\\J\end{matrix}\right\}$$

Chloräthyläther. Jodwasserstoff. Wasser. Jodid des gechlorten Butyls.

$$+ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}$$

Jodäthyl.

Zweite Phase.

$$2\left(\left.\begin{matrix}[C_2H_3.Cl.C_2H_5]\\J\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}$$

Jodid des gechlorten Butyls. Jodwasserstoff. Chlorwasserstoff. Jod.

$$+ \left.\begin{matrix}[C_2H_4.C_2H_5]\\J\end{matrix}\right\}$$

Jodbutyl.

Lieben untersucht weiter die Constitution des Butylalkohols der diesem Jodbutyl entspricht. Es sind vier isomere Butylalkohole möglich, deren rationelle Formeln folgende sind.

I		II	III	IV
$C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix}\right.$	+	$C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\\OH\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right.\\H\\H\\OH\end{matrix}\right.$

Lieben hat dann nachgewiesen, dass der von ihm dargestellte Alkohol nicht durch Formel I und III ausgedrückt werden kann, da er nothwendiger Weise in seinem Molekül Aethyl enthalten muss, welches synthetisch in dasselbe eingeführt worden ist, während diese beiden Formeln kein Aethyl enthalten.

Es bleiben also die Formeln II und IV übrig.

Die Formel IV ist diejenige des Gährungsbutylalkohols. Der von Lieben dargestellte Alkohol ist von diesem verschieden und scheint eher mit dem Pseudobutylalkohol von de Luynes übereinzukommen; seine Constitution wird durch die Formel II versinnlicht.

1862 hat Wurtz die Synthese des Amylens durch Einwirkung von Jodallyl auf Zinkäthyl ausgeführt.

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Jodallyl.}}{2\left(\begin{matrix}C_3H_5\\J\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Zinkjodid.}}{Zn''J_2} + \underset{\text{Amylen.}}{2C_5H_{10}}$$

Später hat Wurtz gezeigt, dass man dieselben Resultate erhält, wenn man anstatt Zinkäthyl ein Gemenge von Natrium und Jodäthyl anwendet.

Im Laufe des Jahres 1862 hat Linnemann Glycose durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in Mannit umgewandelt.

$$\underset{\text{Glycose.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mannit.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_8^{VI}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6}$$

Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Aethyloxalat hat Löwig im Jahre 1861 eine neue, von ihm Desoxalsäure genannte Säure entdeckt; zugleich entsteht bei dieser Reaktion ein gährungsfähiger Zucker; 1862 hat er die Desoxalsäure in Kohlensäureanhydrid und Paraweinsäure zersetzt, indem er sie mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte. Letztere scheint durch ihre blosse Gegenwart zu wirken.

$$\underset{\text{Desoxalsäure.}}{C_5H_6O_8} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Paraweinsäure.}}{C_4H_6O_6}$$

Im Jahre 1862 hat Mendius die Cyanide der Alkoholradikale durch nascirenden Wasserstoff in Amine umgewandelt, die um ein Glied in der Reihe höher stehen. Er hat in die Cyanide zwei Moleküle Wasserstoff eingeführt, indem er sie mit einem Gemenge von Zink und Schwefelsäure zusammen brachte.

$$\underset{\text{Cyanmethyl.}}{\left.\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

1863 erhielt Buttlerow ein Isomer des Butylalkohols, indem er Wasser auf das Produkt einwirken liess, welches durch Einwirkung von Phosgengas auf Zinkmethyl entstanden war. Auch wenn man anstatt des Oxychlorkohlenstoffs Acetylchlorid einwirken lässt, bildet sich dieselbe Verbindung. Man kann hiernach annehmen, dass bei der ersten Art der Reaktion ein Atom Methyl im Kohlenstoffoxychlorid an die Stelle eines Chloratoms tritt, wodurch das Kohlenstoffoxychlorid in Acetylchlorid übergeht, dass dann weiter ein zweites Molekül Zinkmethyl in Einwirkung tritt, und zwei Atome Methyl an Stelle eines Sauerstoffatoms treten. Aus der letzten Reaktion geht ein gechlorter Körper hervor, der in Berührung mit Wasser sein Chlor gegen Hydroxyl austauscht und das erwähnte Isomer des Butylalkohols liefert.

$$\underset{\text{Kohlenstoffoxychlorid.}}{2\left(C\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Zinkmethyl.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn''} = \underset{\text{Zinkchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Acetylchlorid.}}{2\left(C\left\{\begin{matrix}O''\\CH_3\\Cl\end{matrix}\right.\right)}$$

$$\underset{\text{Acetylchlorid.}}{C\left\{\begin{matrix}O''\\CH_3\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Zinkmethyl.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn''} = \underset{\text{Zinkoxyd.}}{Zn''O} + \underset{\text{Trimethylirtes Chlormethyl.}}{C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\Cl\end{matrix}\right.}$$

$$C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$$

Trimethylirtes Methylchlorid. Wasser. Chlorwasserstoff. Trimethylirter Methylalkohol. (Trimethylcarbinol.)

1864 hat Baeyer, durch Einwirkung von Natrium auf Monobromessigsäure eine Verbindung dargestellt, die dreimal complicirter als die Essigsäure ist; er hat sie Aceconitsäure genannt. Bei dieser Reaktion bemächtigt sich das Brom des Natriums, indem die drei Reste, unter Wasserstoffverlust, zusammentreten.

$$6C_2H_3BrO_2 + 3\left(\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right) + 2C_6H_8O_6 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Bromessigsäure. Natrium. Natriumbromid. Aceconsäure. Wasserstoff.

Baeyer hat gefunden, dass es besser ist, anstatt der Bromessigsäure bei dieser Reaktion Aethylbromacetat anzuwenden. Man erhält dann Triäthylaceconitat, aus dem sich beim Verseifen die Aceconitsäure bildet.

Schöyen hat im Jahre 1864 ein Isomer der Weinsäure dargestellt, welches von allen bis jetzt bekannten Modifikationen dieser Säure verschieden ist. Er hat zwei Moleküle Cyanwasserstoffsäure mit einem Molekül Glyoxal verbunden, und das Produkt mit Kaliumhydrat gekocht. Es entweicht Ammoniak, indem gleichzeitig das Alkalisalz der neuen, von Schöyen Glycoweinsäure genannten Säure entsteht.

$$C_2H_2O_2 + 2CNH = \left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)^{IV}\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Glyoxal. Cyanwasserstoff. Glycotartrodiamid.

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)^{IV}\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$$

Glycotartrodiamid. Kaliumhydrat. Wasser. Ammoniak-

$$+ \left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)^{IV}\\H_2.K_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Kaliumglycotartrat.

Dieses ist ein Resumé der Geschichte der Synthese in den letzten fünfundzwanzig Jahren.

Die schon erhaltenen Resultate, und diejenigen, welche man noch zu bekommen hofft, berechtigen zu der Aussicht, dass es einst möglich sein wird, alle organischen Verbindungen im Laboratorium aus ihren Elementen darstellen zu können.

Eine weitere Kenntniss der Gesetze, welchen die Synthese gehorcht, wird auch schliesslich die Bemühungen der Chemiker, die Alkaloïde und andere Körper, deren Synthese bis jetzt erfolglos versucht worden ist künstlich darzustellen, mit dem verdienten Erfolg krönen.

Anhang.

I.

Zu den Dampfdichten pag. 27.

Dampfdichtebestimmung nach Bunsen.

Bunsen hat vor nicht langer Zeit eine Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen und Dämpfen veröffentlicht, die sich durch grosse Genauigkeit auszeichnet.

Das Verfahren beruht auf der leichten Herstellung von Glasgefässen, welche bis auf Hundertstel eines Kubikcentimeters in ihrem Raumtheile übereinstimmen und deren Glasmasse bis auf Bruchtheile eines Milligramms ein und dasselbe Gewicht hat.

Dann auf der Anwendung eines einfachen, unveränderlichen, vollkommen luftdichten Verschlusses, der es möglich macht, ein und dasselbe, ein- für allemal gewogene Gefäss beliebig oft zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, von Gasen sowohl als Dämpfen, benutzen zu können und endlich auf der Beschaffung eines Mittels, um in einem verhältnissmässig grossen Luftbade beliebige, fast völlig constante Temperaturen für eine lange Zeitdauer herzustellen.

Zur Herstellung der Gefässe von gleichem Rauminhalte und Gewicht schmilzt man eine Anzahl von Glasröhren von etwa 25^{mm} Durchmesser und 1.3^{mm} Wandstärke an einem Ende zu (nummerirt sie, um sie nicht zu verwechseln, mit einem Diamanten) und füllt sie mit einer guten Bürette mit gleichen, etwa 170 bis 200 CC. betragenden Raumtheilen Wasser an.

Ist der Wasserstand vorläufig markirt, so zieht man diese Röhren, nachdem man sie entleert und getrocknet hat, über der Marke zu feinen, nicht ganz 1^{mm} breiten, etwa 100^{mm} langen Spitzen aus, deren Enden man rund schmilzt.

Die Gefässe seien I, II, III, IV..... markirt und ihr Gewicht in Grammen R_1, R_2, R_3, R_4.....; sie werden nun mit Wasser gefüllt und abermals ihr Gewicht W_1, W_2, W_3, W_4.... bestimmt. Die Rauminhalte der Gefässe V_1, V_2, V_3, V_4..... in Cubikcentimetern sind dann:

$$\begin{aligned} \text{I.}\quad & W_1 - R_1 = V_1. \\ \text{II.}\quad & W_2 - R_2 = V_2. \\ \text{III.}\quad & W_3 - R_3 = V_3. \\ \text{IV.}\quad & W_4 - R_4 = V_4. \end{aligned}$$

Ergiebt sich hierbei z. B. V_4 als das kleinste Volum, so sind die Rauminhalte der übrigen Gefässe, wenn sie V_4 gleich werden sollen, zu verkleinern und zwar I um $V_1—V_4$, II um $V_2—V_4$ etc.

Dieses geschieht, indem man in die übrigen Gefässe aus einem Glasstab ausgezogene Fäden hereinbringt, und zwar muss man, wenn s das spec. Gewicht des Glases ist, in I $s(V_1—V_4)$, in II $s(V_2—V_4)$ etc.... abgewogene Gewichtsmengen hereinbringen, um den Hohlraum aller Gefässe gleich zu machen.

Das Gewicht der Gefässe mit den darin befindlichen Glasfäden ist jetzt:

$$\begin{aligned} \text{I.}\quad & R_1 + s(V_1 - V_4) \\ \text{II.}\quad & R_2 + s(V_2 - V_4) \\ \text{III.}\quad & R_3 + s(V_3 = V_4) \end{aligned}$$

Es sei beispielsweise das Gewicht $R_2+s(V_2—V_4)$ das grösste. Man muss daher die Gewichte der anderen Gefässe hiervon abziehen, um die Gewichte der Glasmassen zu erhalten, welche ihnen zugelegt werden müssen, damit sie alle das Gewicht $R_2+s(V_2—V_4)$ erhalten.

Diese Gewichte fertigt man auch aus Glasstäben an, nummerirt sie nach den Gefässen und legt sie bei allen Wägungen den ihnen zugehörigcn Gefässen bei. Nachdem auf diese Weise Gefässe von gleichem Rauminhalt und gleichem Gewicht hergestellt sind, verfertigt man die Verschlüsse zu denselben. Man benutzt hierzu etwa 50^{mm} lange, 5^{mm} breite, nach ihrer Mitte hin allmälig sich verengende Glasröhren, deren innere Wandungen man mit nicht vulkanisirtem Kaoutchouk ausfüttert, an der einen Seite mit einem Glasstöpsel versieht und die andere Seite offen lässt, um sie beim Gebrauch auf die Gefässe aufzusetzen. Auch die Verschlüsse macht man dem Gewicht

nach gleich, indem man an den Stöpsel Glas anschmilzt oder solches davon wegnimmt.

Unter den Gefässen befindet sich stets eines, in unserem Falle das Gefäss IV, welches keine Glasfäden enthält; dieses dient zur Aufnahme der Gase und Dämpfe, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll.

Das Gefäss mit den wenigsten Glasfäden, in unserem Falle III, dient zur Aufnahme der trockenen atmosphärischen Luft, mit der das Gas oder der Dampf verglichen werden soll.

Dss Gefäss V, welches die meisten Glasfäden enthält, wird mittelst der Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen.

Das Gefäss II wird, so wie es ist, zugeschmolzen und dient als Tara auf der rechten Wagschaale; das Gefäss I stellt man in Reserve.

Denken wir uns IV mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe III mit trockner, atmosphärischer Luft gefüllt und beide unter ein und demselben, unbekannten Druck und bei ein und derselben, unbekannten Temperatur mit ihren Kaoutchoukhülsen verschlossen, so ist die Gewichtsdifferenz, welche zwischen dem luftleeren Gefässe V und dem mit Gas oder Dampf gefüllten IV besteht, dividirt durch den Gewichtsunterschied, welchen dasselbe luftleere Gefäss V und das mit trockner, atmosphärischer Luft gefüllte Gefäss III zeigt, das gesuchte auf Luft als Einheit bezogene, specifische Gewicht.

Der Thermostat, in welchem die Gefässe mit trockner Luft und mit Gas oder Dampf auf ein und dieselbe constante Temperatur erhitzt werden, besteht aus einem, 40 Centimeter langen, unten geschlossenem Cylinder, mit elliptischem Querschnitt aus Kupferblech. Von demselben gehen an sieben Stellen in gleich weiten Entfernungen von einander je zwei Kupferdrähte aus, welche so durch die Lampenschornsteine eines Brenners geführt sind, dass sie von der Flamme desselben an der Stelle erhitzt werden, wo die Temperatur der letzteren am höchsten und gleichförmigsten ist. Die Temperatur ist fast nur von dem Abstande der Flamme vom Gefässe abhängig und lässt sich durch Näherschieben oder Entfernen der Brenner vom Gefässe sehr gut reguliren.

Ist die Temperatur constant geworden, so füllt man die Gefässe III und IV im Thermostaten, und zwar III mit, durch Calciumchlorid getrockneter Luft; will man das specifische Gewicht eines Gases bestimmen, so trocknet man es ebenfalls und leitet es in Gefäss IV, ist eine Flüssigkeit zu untersuchen, so füllt man sie in IV ein und

erhitzt, wobei man die überschüssige Flüssigkeit, die als Dampf ausströmt, condensirt. Hat der Dampf die Eigenschaften eines permanenten Gases erreicht, so setzt man die Verschlüsse auf die Gefässe, lässt erkalten und führt die Wägungen aus.

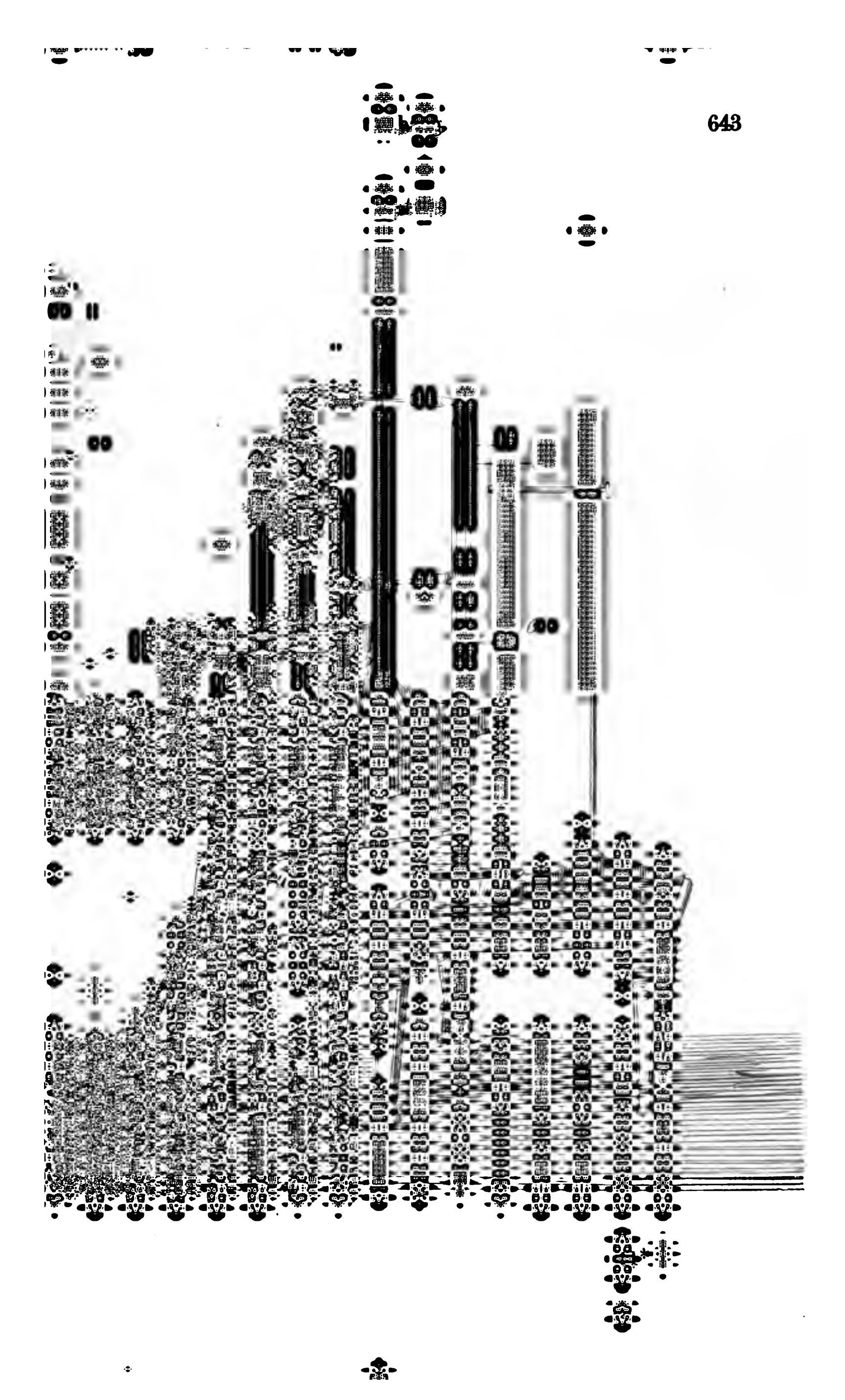
Die beschriebene Methode hat das Eigenthümliche, dass man durch sie stets, unter Benutzung ein und derselben Gefässe, das specifische Gewicht nicht nur der Gase, sondern auch der Dämpfe durch einfache Bestimmung zweier Gewichtsdifferenzen erhält, ohne das Volum, den Druck und die Temperaturen dieser Dämpfe und Gase zu kennen. Auf weitere Einzelheiten einzugehen, verbietet der Raum dieses Buches und verweisen wir auf die Abhandlung: „Ann. Chem. Pharm. 1867, Vol. CXLI. pag. 273."

II.

Dampfdichtebestimmung nach Hofmann.

Die Methode von Dumas hat den Vorzug der Einfachheit, sowie den, auch bei verhältnissmässig hoher Temperatur anwendbar zu sein. Sie hat aber auch gleichzeitig den Nachtheil, dass man für jeden Versuch einer verhältnissmässig grossen Menge Substanz benöthigt ist, weil der grösste Theil des Dampfes verbraucht wird, um die im Ballon enthaltene Luft zu verjagen. Dann ist aber auch die geringste, der Substanz beigemengte Verunreinigung eine Quelle von beträchtlichen Fehlern.

Das Verfahren von Gay-Lussac hat im Gegensatz zu demjenigen von Dumas den Vorzug, dass man nach demselben nur verhältnissmässig geringer Mengen von Substanz bedarf und dass es auch möglich ist, mit derselben Menge von Substanz verschiedene Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen anzustellen. Freilich hat letzteres Verfahren wiederum den Nachtheil, dass seine Anwendung bei anderen Flüssigkeiten wie Wasser sehr unbequem und dass das Resultat bei Temperaturen, welche 170—180° überschreiten, durch die Tension des Quecksilberdampfes wesentlich beeinflusst wird, um von den Nachtheilen zu schweigen, welche die Quecksilberdämpfe auf den Beobachter ausüben.



Hofmann hat ein Verfahren erdacht, welches die Vortheile der beiden vorher erwähnten Methoden vereinigt. Dasselbe ist im Allgemeinen auf demselben Princip begründet, wie dasjenige von Gay-Lussac — wenn der Apparat auch einfacher und die Ausführung eine verschiedene ist.

Ein Glasrohr *a* (Fig. 18), etwa 1 Meter lang und 15—20^{mm} im Durchmesser, von gleichmässigem Kaliber, graduirt und an einem Ende zugeschmolzen wird mit Quecksilber gefüllt und über einer Quecksilberwanne umgekehrt; auf diese Weise erhält man eine Barometerleere von 20—30 Centimeter Höhe und in diese führt man die zu untersuchende Substanz ein.

Das graduirte Rohr ist von *b*, einem anderen, gleichfalls aus Glas bestehenden, umgeben, welches etwa 80—90 Centimeter lang und 30—40^{mm} im Durchmesser ist. Der obere Theil dieses äusseren, das graduirte Rohr umgebenden Rohres endigt in eine schmalere Röhre, welche beinahe rechtwinkelig gebogen und mit dem Hals einer Retorte oder eines Destillationsgefässes *c* verbunden ist; unter letzterem befindet sich eine Gasflamme. Der untere Theil des umhüllenden Rohres ist mit einem Kork verschlossen, welcher zwei Oeffnungen hat; durch die eine geht das barometrische Rohr, in die andere ist eine mit einem Condensationsapparat (*d*) verbundene Abflussröhre eingepasst.

Der Apparat ist somit in der Weise ausgeführt, dass man in den Raum zwischen dem barometrischen Rohr und dem Umhüllungsrohr den Dampf von irgend einer Flüssigkeit einführen und diese Dampfatmosphäre beliebig lange Zeit einwirken lassen kann.

Je nach den Umständen ist die dampfliefernde Substanz verschieden; gewöhnlich nimmt man Wasser, Anilin oder irgend eine andere Flüssigkeit von constantem Siedepunkt.

Genaue Beobachtungen der Temperatur des zwischen den beiden Röhren befindlichen Raumes haben erwiesen, dass man, wenn man Sorge trägt, den Dampf mit einer gewissen Schnelligkeit durch den Raum hindurchströmen zu lassen, stundenlang die Temperatur dieses Raumes auf derjenigen des Siedepunktes der angewandten Flüssigkeit erhalten kann.

Ist der Siedepunkt der Flüssigkeit einmal bekannt, so hat man während des Versuches nicht weiter nöthig, thermometrische Beobachtungen zu machen.

Die Einführung der auf ihre Dampfdichte zu untersuchenden Substanz geschieht nicht, wie gewöhnlich, in zugeschmolzenen Glas-

kügelchen, welche durch die Hitze zersprengt werden (nicht selten auch nicht), sondern in kleinen Glasgefässchen von 20—100 Cubikmillimeter Inhalt (Fig. 19), die mit einem eingeschliffenen Stöpselchen versehen sind. Diese werden mit der Substanz gewogen und von unten in die barometrische Leere eingeführt; sind sie in derselben angelangt, so springt das Stöpselchen gewöhnlich sogleich, immer aber während des Versuches, heraus.

Figur 19.



Bei Ausführung des Versuches liest man vermittelst eines einfachen Messapparates *e* (Fig. 18) direkt das Volum und die Höhe der Quecksilbersäule ab.

Bei der Berechnung muss man die Spannung der Quecksilberdämpfe in Anrechnung bringen, wenn man bei hohen Temperaturen arbeitet.

Ebenso muss man auch die Temperatur der Quecksilbersäule in Berechnung ziehen und kommt hierbei eine kleine Ungenauigkeit dadurch vor, dass man die mittlere Temperatur der Stelle vernachlässigen muss, an der sich die, zwei verschiedene Temperaturen habenden Quecksilbersäulen berühren. Diese Ungenauigkeit ist jedoch auf das Experiment von verschwindendem Einfluss.

Man kann demnach die Methode in höheren Temperaturen anwenden. — Die Temperatur der Dampfatmosphäre ist viel constanter als sich diejenige eines flüssigen Bades herstellen lässt. Die Beobachtung des Gasvolums kann mit grosser Sicherheit ausgeführt werden, weil das umkleidende Rohr, welches vom Dampfe durchströmt wird, nur wenig weiter ist als das Barometerrohr und man auf letzterem ohne Schwierigkeit 0.2—0.1 CC. ablesen kann. Der grösste Vortheil besteht aber darin, dass man bei verhältnissmässig niedriger Temperatur arbeiten kann, weil der Druck geringer ist.

So kann man z. B. die Dampfdichte vieler Körper, die bei 120^0 bis 150^0 sieden, mit grösster Genauigkeit mit Wasserdampf bestimmen. Mit Anilindampf (S.-P. 185^0) kann man die Dampfdichte des Anilins selbst, des Toluidins (S.-P. 198^0) und selbst des Naphtalins (S.-P. 218^0) bestimmen. Der Apparat ist einfach und lässt sich mit der grössten Schnelligkeit zusammenstellen.

Es möchte hier am Platze sein, die scheinbar complicirte Formel, aus der sich die Dampfdichte ergiebt, zu entwickeln.

Wie bekannt, nimmt das Volum eines Gases, für jeden Grad, den es mehr erwärmt wird, um $\frac{1}{273}$ des Raumes zu, den es bei 0^0 ausfüllt. 273 Raumtheile bei 0^0 nehmen bei der Erwärmung um 1^0,

um **einen** Raumtheil zu; sie erfüllen also bei 1^0 274, bei 10^0 283, bei t'^0 $(273+t')$ Raumtheile.

Soll demnach ein bei t'^0 abgemessenes Volum (V_1) auf das Volum bei 0^0 (V_0) reducirt werden, so hat man die Proportion:

$$(1) \qquad V_0 : V_1 = 273 : 273 + t'$$

und

$$(2) \qquad V_0 = V_1 \cdot \frac{273}{273+t'}.$$

Bei dieser Correction ist noch nicht auf den Barometerstand Rücksicht genommen worden, der auf 760^{mm} corrigirt werden muss.

Da das Volum eines Gases umgekehrt proportional dem darauf lastenden Druck ist, so hat man, wenn V das bei H^{mm} Barometerstand beobachtete, V_1 das bei 760^{mm} zu berechnende Volum ist, die Proportion:

$$(3) \qquad V_1 : V = H : 760$$

und

$$(4) \qquad V_1 = \frac{V \cdot H}{760}.$$

Das Volum Vr eines auf 0^0 und 760^{mm} Barometerstand reducirten Gases ergiebt sich, wenn man den Werth von V_1 [Gleichung (4)] in Gleichung (2) einsetzt, es kommt dann:

$$Vr = \frac{V \cdot H}{760} \cdot \frac{273}{273 + t'}.$$

Das Resultat ergiebt die Zahl der Raumeinheiten, die für unseren Fall Cubikcentimeter sind.

Es kommt darauf an, D, das specifische Gewicht des Körpers im Dampfzustande, d. h. das Gewicht seines auf 0^0 und 760^{mm} Barometerstand reducirten Dampfes dividirt durch das Gewicht eines gleichen Volums Wasserstoff von 0^0 und 760^{mm} zu bestimmen.

Ist das Gewicht der zu dem Versuche verwandten Substang $=p$, so ist $D = \frac{p}{Vr}$.

Es ist jetzt das Gewicht von Vr in Cubikcentimetern Wasserstoff zu berechnen.

1000 CC. Wasserstoff wiegen 0.0896 Gr., es wiegt demnach:
1 CC. Wasserstoff 0.0000896 Gr. und
Vr CC. Wasserstoff Vr.0.0000896 Gr. oder

$$\frac{V \,.\, H \,.\, 273 \,.\, 0.0000896}{760\ (273 + t')}$$

Es ist folglich:

$$D = \frac{p \,.\, 760\ (273 + t^1)}{0.0000896 \,.\, 273 \,.\, V \,.\, H}$$

Der Werth H stellt für den oben beschriebenen Apparat den Barometerstand weniger der Höhe der Quecksilbersäule im Inneren des Apparates und weniger s, der Spannkraft der Quecksilberdämpfe bei t'^0 dar.

Der Barometerstand und die erwähnte, bedeutend erwärmte Quecksilbersäule sind beide auf 0^0 zu reduciren, um unter sich und mit den übrigen Daten vergleichbar zu sein.

Der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers für einen Grad ist 0,00018.

Ist somit:

h_1 der Stand des Barometers bei t^0 und
h_0 der Stand des Barometers bei 0^0

so ergiebt sich:

$$(5) \qquad h_0 : h_1 = 1 : 1 + 0.00018\,t$$

und

$$(6) \qquad h_0 = \frac{h_1}{1 + 0.00018\,t}\,.$$

Ist t die Temperatur der äusseren Luft während des Versuches, h der dabei beobachtete Barometerstand, so ergiebt sich für den corrigirten der Werth $\frac{h}{1 + 0,00018\,t}$.

Die Quecksilbersäule im Inneren des Apparates ist verschieden erwärmt; vom Niveau des Quecksilbers in der Wanne bis zur Stelle, wo die umhüllende Röhre beginnt, hat sie die Temperatur der äusseren Luft t; ist die Höhe dieses Theiles h', so ist der corrigirte Werth nach Gleichung (6) $= \frac{h'}{1 + 0.00018\,t}$.

Im Innern hat die Quecksilbersäule die Temperatur des durchströmenden Dampfes t'; ist ihre gemessene Höhe h'', so ergiebt sich für diesen Theil der corrigirte Werth $\frac{h''}{1 + 0.00018\,t'}$; die Summe der beiden letzterwähnten Werthe und s, der Tension der Quecksilberdämpfe bei der Temperatur t' sind von dem corrigirten Barometerstand abzuziehen, um den Werth H zu erhalten

Es ist $H = \frac{h}{1 + 0.00018\,t} - \left(\frac{h'}{1 + 0.00018\,t} + \frac{h''}{1 + 0.00018\,t'} + s\right)$

Die Formel, nach welcher man aus den mittelst des Hofmann-schen Dampfdichteapparates gefundenen Werthen das specifische Gewicht einer Substanz im Dampfzustande, bezogen auf Wasserstoff berechnet, ist demnach:

$$D = \frac{p\,(760)\,(273 + t')}{0.0000896\,.\,273\,.\,V\,.\,H}$$

und

$$H = \frac{h}{1 + 0{,}00018\,t} - \left\{\frac{h'}{1 + 0.00018\,t} + \frac{h''}{1 + 0.00018\,t'} + s\right\}$$

Will man das specifische Gewicht des Dampfes, bezogen auf Luft, berechnen, so hat man in der Formel D die Zahl 0,0000896 durch die Zahl 0,001293, das Gewicht eines CC. Luft bei 0^0 und 760^{mm} Barometerstand, zu ersetzen.

III.

Ein Kohlenwasserstoff, das Anthracen, hat durch, neuerdings von Gräbe und Liebermann angestellte, Versuche an Interesse gewonnen.

Es ist diesen beiden Chemikern gelungen, aus dem Anthracen $C_{14}H_{10}$ das Alizarin, einen Farbstoff der Krappwurzel, künstlich darzustellen und dessen Formel als $C_{14}H_8O_4$ festzustellen.

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure oder Kaliumchromat und Schwefelsäure oder Essigsäure, entsteht aus dem Anthracen die Verbindung $C_{14}H_8(O_2)''$, von Anderson Oxanthracen, von Gräbe und Liebermann Anthrachinon (Chinon des Anthracens) genannt.

Durch Einwirkung von Brom, bei 100^0, treten zwei Atome Brom an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen. Dies geschieht, indem man Anthrachinon in einer zugeschmolzener Röhre mit vier Atomen Brom

mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Es entsteht Bromwasserstoff und Bibromanthrachinon.

$$C_{14}H_8(O_2)'' + 4Br = C_{14}H_6Br_2(O_2)'' + 2HBr$$

Anthrachinon. Brom. Bibromanthrachinon. Bromwasserstoff.

Das Bibromanthrachinon bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol oder durch Sublimation gelbe Nadeln.

Das Bibromanthracen lässt sich auch noch auf andere Weise darstellen:

Durch Einwirkung von Brom in Dampfform und in der Kälte auf Anthracen erhält man Bibromanthracentetrabromid.

$$C_{14}H_{10} + 8Br = 2HBr + C_{14}H_8Br_2.Br_4$$

Anthracen. Brom. Bromwasserstoff. Bibromanthracentetrabromid.

Letzterer Körper geht bei der Behandlung mit einer alkoholischen Kaliumhydratlösung in Tetrabromanthracen über.

$$C_{14}H_8Br_2.Br_4 + 2KHO = C_{14}H_6Br_4 + 2KBr + 2H_2O$$

Bibromanthracentetrabromid. Kaliumhydrat. Tetrabromanthracen. Kaliumbromid. Wasser.

Bei der Oxydation des Tetrabromanthracens mit Salpetersäure geht dieses in Bibromanthrachinon über.

$$C_{14}H_6Br_4 + 2HNO_3 = C_{14}H_6Br_2(O_2)'' + Br_2 + 2HNO_2$$

Tetrabromanthracen. Salpetersäure. Bibromanthrachinon. Brom. Salpetrige Säure.

Diese Reaktionen gehen auch mit Chlor, wenn auch weniger gut als mit Brom von Statten.

Das Bibromanthrachinon wird weiter mit concentrirter Kaliumhydratlösung auf 170° erhitzt, wobei die Masse blau wird; es entsteht alizarinsaures Kalium.

$$C_{14}H_6Br_2(O_2)'' + 4KHO = C_{14}H_6(OK)_2(O_2)'' + 2KBr + 2H_2O$$

Bibromanthrachinon. Kaliumhydrat. Alizarinsaures Kalium. Kaliumbromid. Wasser.

Auf Zusatz einer Säure wird das Alizarin aus der violetten wässrigen Lösung in rothbraunen Flocken gefällt. Es hat somit die Constitutionsformel:

$$C_{14}H_6\begin{cases}(O_2)''\\(OH)_2\end{cases}.$$

Es kommt in allen seinen Eigenschaften mit dem natürlichen Alizarin überein und ist das erste Beispiel der künstlichen Bildung eines im Pflanzenreich vorkommenden Farbstoffs.

IV.

Es ist Kekulé neuerdings gelungen, durch Einwirkung von einer verdünnten Zinkchloridlösung oder von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd den Aldehyd der Crotonsäure C_4H_6O darzustellen:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{2(C_2H_4O)} = \underset{\text{Crotonaldehyd.}}{C_4H_6O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Es ist eine farblose, höchst stechend riechende Flüssigkeit, die bei 103—105^0 siedet und schon durch freiwillige Oxydation an der Luft in feste, bei 73^0 schmelzende Crotonsäure übergeht; Silberoxyd erzeugt crotonsaures Silber, aus dem man ebenfalls die feste Crotonsäure abscheiden kann.

Hieraus wird ersichtlich, dass zur Bildung des Crotonaldehyds zwei Moleküle Aldehyd condensirt werden, wobei, unter Wasseraustritt, sich zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Affinitäten binden.

Nach Kekulé giebt demnach folgendes Schema von der Bildung des Crotonaldehyds Rechenschaft (die in den Formeln austretenden Atome sind in Klammern eingeschaltet.)

$$\begin{matrix}H(O)C - CH_3\\H(H_2)C - COH\end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix}HC - CH_3\\ \Vert \\HC - COH\end{matrix} \text{ oder } H_3C - CH = CH - COH$$

Bei der Behandlung des Crotonaldehyds mit Phosphorperchlorid entsteht ein flüssiges, ätherartiges Bichlorid, welches bei 125—127^0 siedet und das specifische Gewicht 1.131 besitzt; alkoholische Kaliumhydratlösung spaltet einen Theil des Chlors ab, indem ein Chlorid entsteht, das wahrscheinlich die Zusammensetzung C_4H_5Cl hat.

Bei der Bildung dieses Chlorids wird jedenfalls wieder Kohlenstoff gefunden und hofft Kekulé, durch Abspaltung von HCl, aus demselben zum Diacetylen zu gelangen.

$$\begin{array}{cc} HC = CH & HC = CH \\ | \quad\quad | & | \quad\quad | \\ H_2C - CHCl & HC = CH \end{array}$$

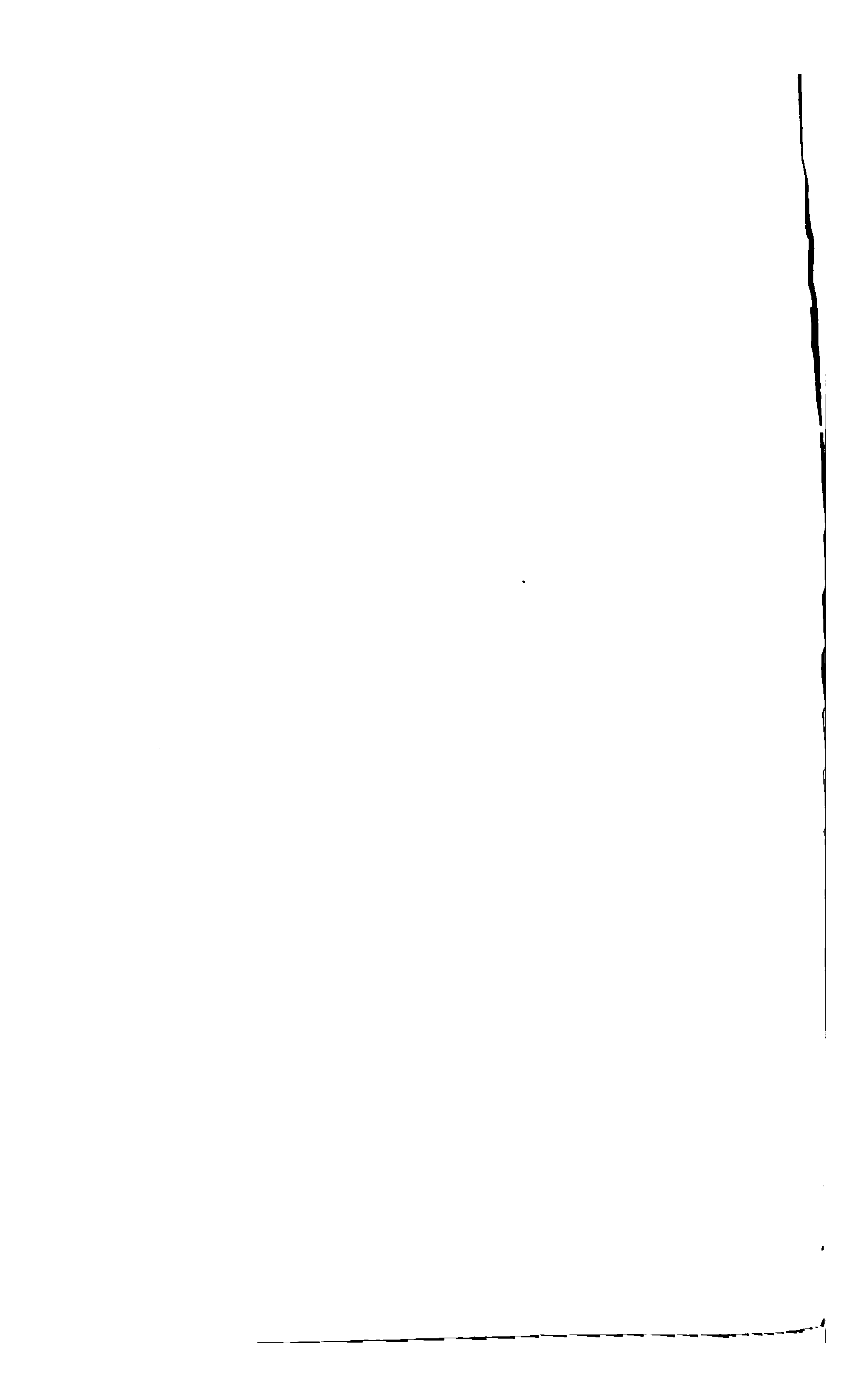
Neues Chlorid. Diacetylen.

Kekulé beabsichtigt weiter zu untersuchen, ob der Crotonaldehyd sich weiter mit dem Aldehyd in derselben Weise condensirt, wie es zwei Aldehydmoleküle thun.

Gelingt es dann, aus dem so erzeugten Aldehyd Wasser oder aus dem entsprechenden Chlorid zwei Chlorwasserstoffe abzuspalten, so wird Benzol entstehen, und ist diese Art der Entstehung des Benzols ein weiterer Beweis für die von Kekulé angenommene Constitution dieses Kohlenwasserstoffs.

Ende des zweiten und letzten Bandes.





Grundzüge der Chemie.

Inhalt.

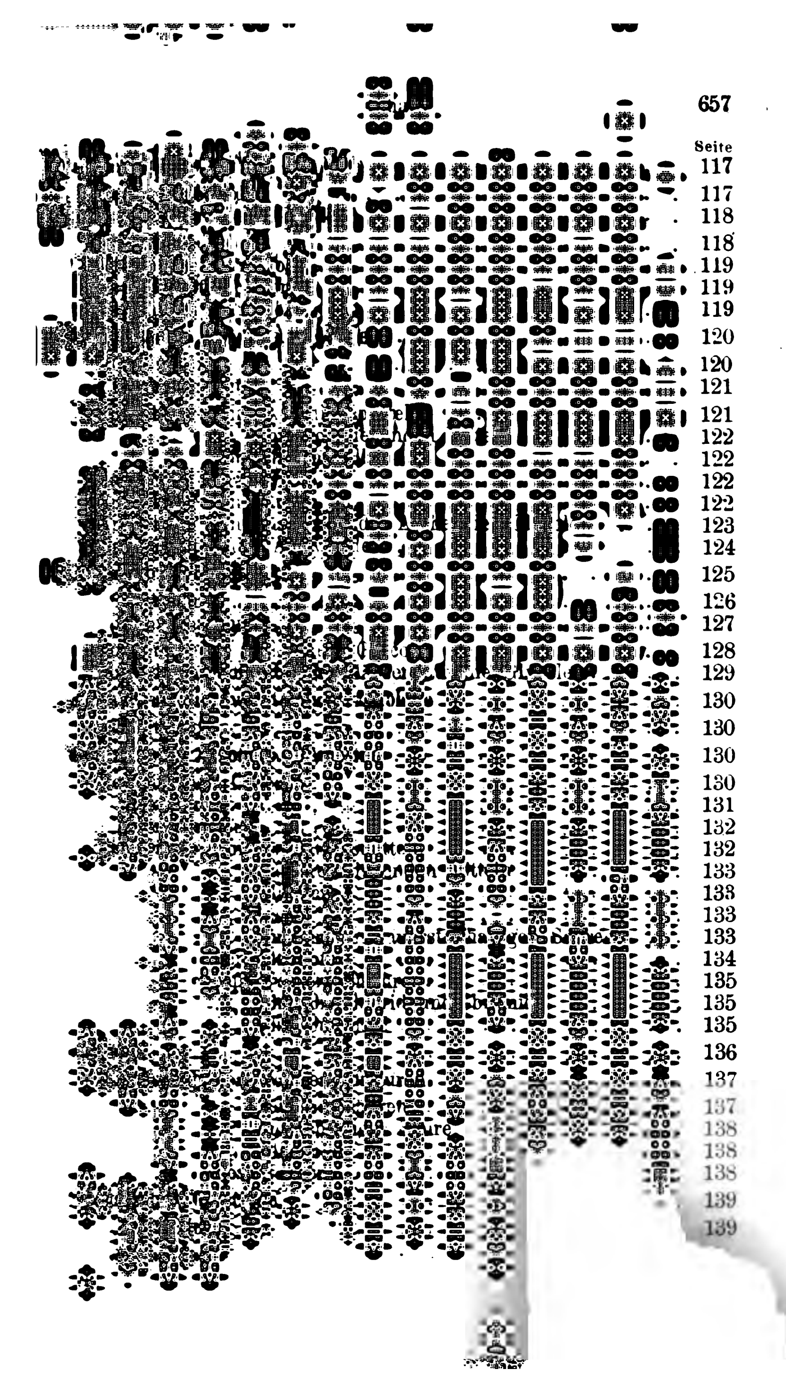
III.
Organische Chemie.

Seite.

Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffradikale.

Alkohole.



Seite

Glycosen.

Pseudo-Alkohole.

Zusammengesetzte Ammoniake.

Sauerstoffhaltige Radikale.

Amide.

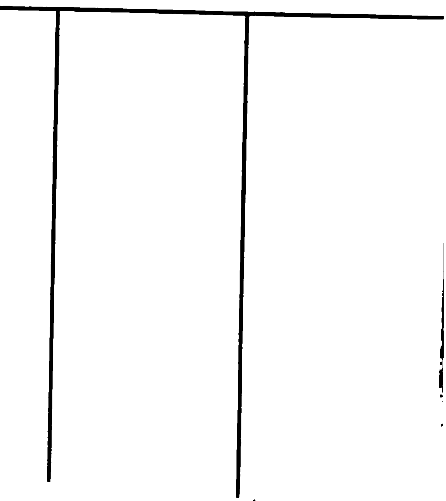
Einwirkung von Reagentien auf die organischen Verbindungen.

Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der organischen Körper.

Synthese und ihre Entwickelung auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Anhang.

Alphabetisches Register.



Druck von G. Bernstein in Berlin.

